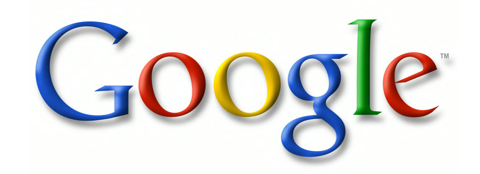



SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



LEHRBUCH

DER

ALLGEMEINEN CHEMIE

VON

DR. WILH. OSTWALD

PROFESSOR AM POLYTECHNIKUM ZU RIGA.

IN ZWEI BÄNDEN.

ERSTER BAND: STÖCHIOMETRIE.

MIT 135 HOLZSCHNITTEN UND 2 TAFELN.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1885.

STÖCHIOMETRIE

VON

DR. WILH. OSTWALD

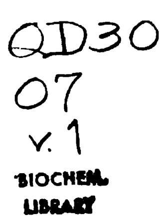
PROFESSOR AM POLYTECHNIKUM ZU RIGA.

MIT 135 HOLZSCHNITTEN UND ZWEI TAFELN.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1885.



SEINEN VEREHRTEN LEHRERN

DEN PROFESSOREN AN DER UNIVERSITÄT DORPAT

DR. CARL SCHMIDT

UND

DR. ARTHUR VON OETTINGEN

WIDMET DIES BUCH

ALS ZEICHEN HERZLICHER DANKBARKEIT

DER VERFASSER.

Vorwort.

Das vorliegende Buch ist dem Bedürfnisse des Verfassers entsprungen, sich eine möglichst vollständige Übersicht über ein Gebiet zu verschaffen, welchem er seit dem Beginne seiner wissenschaftlichen Laufbahn vorwiegend sein Interesse und seine Thätigkeit gewidmet hat. Den Fachgenossen wird eine derartige Zusammenstellung nicht unwillkommen sein, insbesondere da seit einiger Zeit in zunehmendem Masse die Bedeutung der sogenannten physikalischen, oder, wie ich lieber sage, allgemeinen Chemie für die Weiterentwickelung unserer Wissenschaft gewürdigt wird.

Seitdem vor fünf Jahren der Plan zu diesem Werke gefasst und die Ausarbeitung desselben begonnen wurde, ist eine Reihe von Monographien und Sammelwerken veröffentlicht worden, in denen die Materie einzelner Kapitel, die dem Ganzen organisch angehörten, mehr oder weniger eingehend behandelt worden ist. Ich habe es nicht für notwendig gehalten, alsdann die entsprechenden Teile meines Buches zu streichen. Wohl aber bin ich veranlasst worden, die ursprüngliche Anlage des Werkes, welche auf ein Handbuch mit möglichst vollständiger Zusammenstellung numerischer Daten gerichtet war, ganz wesentlich zu verändern und demselben die Form eines ausführlichen Lehrbuches zu geben, in welchem der Zusammenhang der einzelnen Erfahrungsthatsachen eindringlicher zum Bewusstsein gebracht werden konnte, als in einem mit Tabellen überlasteten Handbuche möglich ist.

Dass ich auch nach dem Erscheinen von Clarkes und L. Meyer und Seuberts Neuberechnung der Atomgewichte die Ergebnisse meiner Rechnungen nicht zurückbehalten habe, wird sich, wie ich hoffe, aus dem Inhalte des Kapitels selbst rechtfertigen. Dieser Teil meiner Arbeit war bereits beendigt, als die erste Anzeige Clarkes im Philosophical Magazine erschien. Zur Vervollständigung und Kontrolle meiner Rechnungen sind mir die genannten Werke von grossem Werte gewesen.

Die weiteren von mir benutzten Monographien habe ich an den betreffenden Orten stets namhaft gemacht. Von denselben seien an dieser Stelle genannt: O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, Breslau 1877; Kayser, Spektralanalyse, Berlin 1883; Van der Waals, Über die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch von Roth, Leipzig 1880; Landolt, Das optische Drehungsvermögen, Braunschweig 1878; V. von Lang, Theoretische Physik, Braunschweig 1867; G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektricität, Braunschweig 1881—1883; Groth, Physikalische Krystallographie, Leipzig 1876. Für die Ausarbeitung des fünften Buches hat mir Lothar Meyers wohlbekanntes Werk, Moderne Theorien der Chemie, 5. Aufl. Breslau 1884, eine grosse Hülfe gewährt.

Die Form der Darstellung ist die historisch-kritische. Die Durchführung derselben war dadurch möglich, dass in der allgemeinen Chemie die historische Entwickelung der Ideen mit der logischen vielfach zusammenfällt. Da es mir auf mehr, als eine blosse Zusammenstellung des Geleisteten und Gemeinten ankam, so habe ich nicht vermeiden können, gelegentlich meine Meinung über die Zuverlässigkeit der Beobachtungen und über die Berechtigung der Schlüsse an die Darstellung einzelner Arbeiten zu knüpfen. Ich wünschte hierin das rechte Mass eingehalten zu haben, darf es aber kaum hoffen. Ich erbitte mir daher von den Fachgenossen die Gunst, mir etwaige Einwürfe und Zurechtstellungen freundlichst nicht vorenthalten zu wollen.

Was die Voraussetzungen anlangt, die für das Verständnis des Werkes

gemacht worden sind, so habe ich etwa den Studierenden der Chemie in älteren Semestern vor Augen gehabt. Eine allgemeine Kenntnis der Experimentalchemie, der anorganischen sowie der organischen, und der Physik ist vorausgesetzt. Bei der Anwendung mathematischer Deduktionen habe ich mich auf das Nothwendige beschränkt, wobei ich es freilich zweckmässiger gefunden habe, einen mässigen Gebrauch von der Infinitesimalrechnung zu machen, anstatt die mühsamen und unbefriedigenden Umwege zu gehen, zu welchen die Beschränkung auf die Methoden der niederen Analysis zwingt. Auch kann ich dem Studierenden keinen besseren Rat geben, als den, die nicht allzu grosse Mühe, sich die Grundlagen der höheren Analysis anzueignen, nicht zu scheuen; dieselbe lohnt sich reich durch einen unvergleichlich viel sichereren und tieferen Einblick in das Geschehen der natürlichen Dinge.

Was ich bei der Ausführung meines Buches beständig im Auge gehabt habe, ist die sorgfältige Trennung des thatsächlich Beobachteten von den Hypothesen und Theorien. Ersterem habe ich den breitesten Raum gewährt, letztere, der Natur der Sache gemäss, als Ergebnis der Erfahrung und begrenzt durch diese dargestellt.

Vielleicht darf ich hoffen, dadurch gerade jetzt einigen Nutzen zu stiften, wo der Vorwurf einer Vermischung des Hypothetischen mit dem Thatsächlichen der gegenwärtigen Richtung der Chemie häufig mit Recht gemacht werden darf.

Auch ist mit Rücksicht darauf, dass die chemischen Theorien in zahlreichen Werken mehr oder weniger eingehend dargestellt sind, das dieselben betreffende fünfte Buch kürzer gehalten worden, als die übrigen Teile, für welche eine ähnliche Litteratur nicht vorhanden ist.

Leider war es mir nicht möglich, die angestrebte Vollständigkeit in der Darstellung der für das behandelte Wissensgebiet wichtigen Leistungen zu erlangen. Dazu reichten die litterarischen Hülfsmittel, welche mir zu Gebote standen, nicht aus. Indessen verdanke ich der Güte mehrerer

Fachgenossen, welche mich mit Büchern und Separatabzügen unterstützten, manche schätzenswerte Ergänzung; ich spreche denselben hiermit meinen wärmsten Dank aus. Ferner will ich nicht versäumen, dankend zu erwähnen, dass mir die Munificenz des Verwaltungsrates des hiesigen Polytechnikums den Besuch und die Benutzung anderer Bibliotheken ermöglicht hat; endlich ist auch die Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg meinen Bitten um Büchersendungen bereitwilligst entgegengekommen.

Riga, Dezember 1884.

W. Ostwald.

Inhalt.

Erstes Buch. Massenverhältnisse chemischer Verbindungen.

Seite

Erstes Kapitel. Allgemeine Sätze. Atomtheorie 1

Stöchiometrische Grundgesetze 1, Genauigkeit derselben 4, Unerschaffbarkeit und Unvernichtbarkeit der Materie 4, Gesetz der konstanten Proportionen 6, Multiple Proportionen 8, Verbindungsgewichte 10, Atomtheorie 14.

Zweites Kapitel. Atomgewichte der Elemente 17

§ 1. Geschichte 17, Einheit der Atomgewichte 19, Methoden der Bestimmung 20, Berechnung der Versuche 24. — § 2. Atomgewichtsbestimmungen von J. S. Stas; Silber 29, Chlor 35, Kalium, Brom 36, Jod, Schwefel, Natrium, Lithium 37, Stickstoff 38, Blei 40. — § 3. Atomgewicht des Sauerstoffs 41. — § 4. Aluminium 44. — § 5. Antimon 46. — § 6. Arsen 49. — § 7. Baryum 51. — § 8. Beryllium 52. — § 9. Blei 53. — § 10. Bor 54. — § 11. Brom 55. — § 12. Calcium 56. — § 13. Cäsium 57. — § 14. Cadmium 58. — § 15. Cer 59. — § 16. Chlor 61. — § 17. Chrom 63. — § 18. Decipium 65. — § 19. Didym 65. — § 20. Eisen 66. — § 21. Erbium 67. — § 22. Fluor 68. — § 23. Gallium 69. — § 24. Gold 69. — § 25. Indium 70. — § 26. Jod 71. — § 27. Iridium 71. — § 28. Kalium 72. — § 29. Kobalt 72. — § 30. Kohlenstoff 75. — § 31. Kupfer 78. — § 32. Lanthan 79. — § 33. Lithium 80. — § 34. Magnesium 82. — § 35. Mangan 84. — § 36. Molybdän 86. — § 37. Natrium 87. — § 38. Nickel 88. — § 39. Niobium 90. — § 40. Norwegium 91. — § 41. Osmium 91. — § 42. Palladium 91. — § 43. Phosphor 91. — § 44. Platin 92. — § 45. Quecksilber 93. — § 46. Rhodium 94. — § 47. Ruthenium 95. — § 48. Rubidium 95. — § 49. Samarium, Yttrium β und Decipium 95. — § 50. Scandium 96. — § 51. Schwefel 96. — § 52. Selen 97. — § 53. Silber 98. — § 54. Silicium 98. — § 55. Stickstoff 99. — § 56. Strontium 101. — § 57. Tantal 102. — § 58. Tellur 103. — § 59. Thallium 104. — § 60. Thorium 104. — § 61. Thulium 106. — § 62. Titan 106. — § 63. Uran 107. — § 64. Vanadin 108. — § 65. Wismuth 109. — § 66. Wolfram 110. — § 67. Ytterbium 112. — § 68. Yttrium 112. — § 69. Zink 113. — § 70. Zinn 114. — § 71. Zirconium 114. — § 72. Zusammenstellung der beobachteten Atomgewichte 115. — § 73. Beziehungen der Zahlenwerte der Atomgewichte unter einander. Hypothese von Prout und Meinecke 116, Dumas dazu 117, Stas dazu 118. Triaden, Reihen 121. Periodisches System 122, Anwendung desselben 125, Schluss 126.

Zweites Buch. Stöchiometrie gasförmiger Stoffe.

Erstes Kapitel. Die allgemeinen Eigenschaften der Gase 128

Gesetz von Boyle, von Gay-Lussac und Dalton 128. Spezifisches Gewicht der Gase 129. Normaldruck 131. Abweichungen vom Boyleschen Gesetz 133; Einfluss der Temperatur auf dieselben 137. Verhalten der Gase bei geringem Drucke 142. Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten 145. Unregelmässige Dampfdichten in der Nähe des Siedepunktes 148; Gesetz darüber 150. Methoden zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Gasen und Dämpfen 152, nach Dumas 153, nach Bunsen 154, nach Buff und Marchand 155, nach Gay-Lussac 156, nach Hofmann und V. Meyer 157, nach Bunsen 158.

Seite

Zweites Kapitel. Das Gesetz von Gay-Lussac und die Hypothese von Avogadro 158

Gesetz von Gay-Lussac 158. Beziehungen der Volum- und Verbindungsgewichte 160. Hypothese von Avogadro 161. Gasdichte der Elemente: Wasserstoff, Sauerstoff 162, Stickstoff, Chlor 163, Brom 164, Jod 165, Schwefel 166, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen 167, Quecksilber, Cadmium 168. Spezifisches Gewicht und Molekulargewicht 169. Dampfdichte zusammengesetzter Stoffe 170, Vorausbestimmung derselben 171. Weitere Anwendung des Gesetzes von Gay-Lussac 172. Abnorme Dampfdichten 174, Nachweis der Zersetzung an Salmiak, Schwefelsäure und Phosphorpentachlorid 175, an sekundären Amylverbindungen 177, an Chloralhydrat 180.

Drittes Kapitel. Die kinetische Theorie der Gase 182

Erklärung des Druckes 182. Das Boylesche Gesetz 183. Das Ausdehnungsgesetz 185. Der Satz von Avogadro 186. Geschwindigkeit der Molekeln 187. Der Satz von Maxwell 189. Molekulare Weglänge 190. Gasreibung 191. Querschnitt 192 und Volum der Molekeln 193; bei zusammengesetzten Gasen 194. Untersuchungen von L. Meyer 196. Erklärung der Abweichungen von den Gasgesetzen 199. Theorie von van der Waals 201. Formel von Clausius 205.

Viertes Kapitel. Die spezifische Wärme der Gase 206

Wärmekapazität und spezifische Wärme 206; Versuche zur Bestimmung derselben bei Gasen 207. Anfänge der mechanischen Wärmetheorie 208. Mechanisches Wärmeäquivalent 209. Wesen der Wärme 210. Der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie 211. Adiabatische Zustandsänderung 213. Experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärme der Gase; Regnault 214, E. Wiedemann 217. Spezifische Wärme bei konstantem Volum 218. Bestimmung des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen 219. Quecksilberdampf 222. Zusammenstellung 223. Energie der Gase 225. Satz von Clausius 226. Stöchiometrische Beziehungen 228.

Fünftes Kapitel. Die optischen Eigenschaften der Gase 231

A. Emission und Absorption 231

Gesetz von Kirchhoff 231. Spektralanalyse 231. Allgemeine Resultate derselben 233. Theorie der Spektralerscheinungen 235. Beziehungen zwischen den Spektrallinien desselben Elementes 238. Beziehungen zwischen den Spektren analoger Stoffe 239. Absorptionsspektra 241. Das Sonnenspektrum 242. Umkehrung der Spektra 243.

B. Brechung des Lichtes 244

Älteste Bestimmungen 244. Die brechende Kraft 245. Versuche von Dulong 246, von Ketteler und Mascart 247. Formeln für die Refraktionskonstanten 248.

Drittes Buch: Stöchiometrie der Flüssigkeiten.

Erstes Kapitel. Allgemeine Eigenschaften der Flüssigkeiten 251

Die Natur des Flüssigkeitszustandes 251. Kompressibilität 252, Wärmeausdehnung 255, des Wassers 257, des Quecksilbers 258. Bestimmung der Dichte 259; Verfahren 261. Aräometer 262. Bestimmung der Wärmeausdehnung 262, Dilatometer 263.

Zweites Kapitel. Beziehungen zwischen dem Gas- u. Flüssigkeitszustande 264

Verflüssigung der Gase 264. Bedingungen des Flüssigkeitszustandes 265. Kritischer Zustand 266. Versuche zur Verflüssigung der Gase 269. Theorie von van der Waals 272. Überhitzte Flüssigkeiten 273. Kritische Temperatur 275. Beziehungen zwischen der Temperatur und dem Dampfdrucke 278. Dampfdruck einiger Flüssigkeiten 279, Wasser 280; Dampfdruckformeln 283. Vergleich der Dampfdrucke verschiedener Flüssigkeiten; Dühring 285, Winkelmann 287. Kopps Gesetz 290. Untersuchungen von Landolt 294. Abweichungen von Kopps Gesetz 297. Einfluss der Konstitution auf den Siedepunkt 303. Van der Waals' Theorie der übereinstimmenden Zustände 306.

Drittes Kapitel. Volumverhältnisse flüssiger Stoffe 310

Vorbegriffe, Molekularvolum 310. Ältere Forschungen 311. Kopps Untersuchungen 313. Allgemeiner Ausdruck für das Molekularvolum 315. Schwefel, Chlor, Brom 317, Jod, Stickstoff und weitere Elemente 318. Untersuchungen von Buff, Ramsay, Thorpe, Lossen 319,

Seite

Schiff 323, weitere Untersuchungen 326. Zusammenstellung der experimentell bestimmten Molekularvolume 327. Theorie von Tschermak 332, von Schröder 333. Die vergleichbaren Zustände 336. Die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten 338.

Viertes Kapitel. Lösungen 339

Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten 339, von Gasgemengen 340. Messung der Absorptionsgrössen 340, Tabellen dazu 342. Prüfung des Henryschen Gesetzes 343, Ausnahmen davon 345. Theorie der Gasabsorption 347. Absorption von Gasen in Salzlösungen 349. Volumänderung bei der Absorption 355.

Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten 357; erster Art 358, zweiter Art 360. Verdampfung von Flüssigkeitsgemengen 361. Destillation teilweise mischbarer Flüssigkeiten 364; von Flüssigkeiten, die in allen Verhältnissen mischbar sind 367. Wässerige Säuren von konstantem Siedepunkte 370.

Lösungen fester Körper in Flüssigkeiten 371. Homogenität der Lösungen 372. Einfluss des Druckes 373 und der Temperatur auf die Löslichkeit 375. Einfluss der Natur des Lösungsmittels und des Gelösten 378. Volumverhältnisse der Lösungen 380. Unstatthafte Anwendung von Interpolationsformeln 382. Valsons Gesetz der Moduln 383 Volumänderungen bei chemischen Prozessen 387. Wärmeausdehnung der Lösungen 390. Löslichkeit von Gemengen 392; Versuche von Rüdorff 395. Löslichkeit in Flüssigkeitsgemengen 398. Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln 400. Dampfdruck von Salzlösungen 403. Gefrieren von Lösungen 406; Versuche von Coppet 410, von Raoult 415. Kryohydrate 416. Vergleich der Gefrierpunkts- und Dampfdruckerniedrigung 417.

Fünftes Kapitel. Lichtbrechung in Flüssigkeiten 421

Der Brechungskoeffizient 421, Bestimmung desselben 422. Die Brechungskonstante 425. Das Newtonsche Refraktionsvermögen in der Undulationstheorie 428. Reduktion auf unendlich lange Wellen 429. Das spezifische Brechungsvermögen 429; Versuche von Rühlmann und Wüllner 432. Formeln von L. Lorenz und H. Lorentz 433. Stöchiometrische Gesetze der Lichtbrechung 436; Untersuchungen von Gladstone und Dale 437, von Landolt 437. Weitere Refraktionsäquivalente 442. Untersuchungen von J. W. Brühl 444. Anwendung der Refraktionskonstante von Lorenz 447. Neuere Forschungen 448. Schröders Theorie der Refraktionssteren 449. Tabellen 452. Schluss 456.

Sechstes Kapitel. Drehung der Polarisationsebene 457

Allgemeines 457. Die Gesetze des optischen Drehvermögens 458. Experimentelle Methoden 459. Spezifisches und molekulares Drehvermögen 461. Drehvermögen von Lösungen 462. Optische Symmetrie 468. Beziehung des Drehvermögens zur chemischen Konstitution 469. Isolierung und künstliche Herstellung optisch aktiver Stoffe 472; Derivate derselben 474. Beziehungen zwischen den Zahlenwerten des molekularen Drehvermögens 475. Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene 477.

Siebentes Kapitel. Kapillarität 479

Die Kapillarerscheinungen 479. Theorie der Oberflächenspannung 479. Die kapillare Oberfläche 481. Bestimmung der Kapillaritätskonstanten 483. Methode der Tropfen und Blasen 484. Einfluss der Temperatur auf die Kapillaritätskonstanten 485. Beziehungen zwischen Kapillarität und chemischer Zusammensetzung 487. Oberflächenspannung geschmolzener Stoffe 490. Kapillaritätskonstanten von Lösungen 491, von Flüssigkeitsgemischen 494.

Achtes Kapitel. Flüssigkeitsreibung 495

Begriffe und Methoden 495, Theorie 497. Ausführung von Reibungsbestimmungen 499. Stöchiometrische Beziehungen der Reibungskonstanten 501; Versuche von Přibram und Handl 504. Reibungskonstanten von Gemengen 507.

Neuntes Kapitel. Diffusion und Osmose 509

Älteste Beobachtungen 509. Versuche von Graham 510, Ficks Theorie 511. Experimentelle Prüfung derselben 513; Versuche von H. F. Weber 516, von Graham; Stefans Berechnung derselben 519. Versuche von Long 520. Gleichzeitige Diffusion gemengter Stoffe 522. Krystalloide und Colloide 527. Erklärung der Diffusionserscheinungen 528. Osmotisches Äquivalent 529. Erklärung der osmotischen Erscheinungen 530.

Seite

Zehntes Kapitel. Elektricitätsleitung und Elektrolyse 533

Elektrischer Leitwiderstand 533; die Quecksilbereinheit 534. Das Ohmsche Gesetz 535. Methoden der Widerstandsbestimmung 536. Widerstand der Elektrolyte 537; Beetz, Paalzow 538, F. Kohlrausch 539. Allgemeine Resultate 541. — Die Elektrolyse 543. Das elektrolytische Gesetz von Faraday 545. Elektrolyte 546; Lösungen als Elektrolyte 547. Elektrolytische Äquivalente 548. Elektrolyse der Salze 549. Erklärung der Elektrolyse 552. Wanderung der Ionen 553; Geschwindigkeitskonstanten derselben 558; Ionen zweiwertiger Verbindungen 560. Cadmiumsalze 561. Leitfähigkeit und innere Reibung 562, und Diffusion 565. Untersuchungen von R. Lenz 566.

Elftes Kapitel. Magnetismus 569

Allgemeines 569. Bestimmungen von Plücker 569, von G. Wiedemann 571. Der molekulare Magnetismus 572. Untersuchungen von Wleügel und Henrichsen 573.

Zwölftes Kapitel. Spezifische Wärme von Flüssigkeiten 574

Ältere Untersuchungen 574. Methoden 575. Das Eiskalorimeter 579. Bestimmung der Wärmekapazität fester Körper 581, der Flüssigkeiten 582. Spezifische Wärme des Wassers 583. Versuche von Reis 590, von M. P. de Heen 592. Spezifische Wärme von Flüssigkeitsgemengen 593, von wässerigen Lösungen 596. Anhang: Wärmeleitung der Flüssigkeiten 603.

Viertes Buch. Stöchiometrie fester Körper.

Erstes Kapitel. Die allgemeinen Eigenschaften fester Körper 605

Die Merkmale des festen Aggregatzustandes 605. Kompressionswiderstand und Elasticität 606. Festigkeit und Härte 607. Dichte oder spezifisches Gewicht 609; Volumenometer 611. Wärmeausdehnung 612. Zahlenwerte der Ausdehnungskoeffizienten 614.

Zweites Kapitel. Volume fester Körper 615

Älteste Versuche 615. Karsten und Boullay 617, Ammermüller 619, Schröder 620, Kopp 621. Isosterismus und Parallelosterismus 623. Hermann und E. Wilson 626, Nordenskjöld 627. Schröders neue Theorie 628. Tabelle der Atomvolume der Elemente 631.

Drittes Kapitel. Krystalle 633

Isotrope und nicht isotrope Körper 633. Die Grundgesetze der Krystallographie 634. Theorie der Krystallstruktur 635; Ableitung der Krystallsysteme aus der Elasticitätstheorie 641. Deduktion der krystallographischen Grundgesetze 643. Die geometrischen Formen der Krystalle 644. Das reguläre System 646. Das quadratische System 648. Das hexagonale System 650. Das rhombische System 652. Das monosymmetrische System 653. Das asymmetrische System 654. Hemiedrie und Tetartoedrie des regulären Systems 654, des quadratischen 658, des hexagonalen 660. Andere Systeme 663. Genauigkeit der krystallographischen Gesetze 664. — Wärmeausdehnung der Krystalle 666. Kohäsion der Krystalle 671. Elasticität 673, Härte 676; Beziehung derselben zum Atomvolum 680. Ätzfiguren 681. Verwitterungsfiguren 683. Schluss 686.

Viertes Kapitel. Isomorphie und Polymorphie 688

Beziehung zwischen Form und Zusammensetzung chemischer Verbindungen 688. Gleiche Formen bei ungleicher Zusammensetzung 689. Isomorphie 690, Polymorphie 691, Isodimorphie 692. Bedingungen der Bildung polymorpher Formen 693, wechselseitige Umwandlung derselben 694. Homöomorphie 697. Physikalische Eigenschaften isomorpher Krystalle 697. Eigenschaften isomorpher Gemenge 699. Isogonismus 700. Morphotropie 702. Krystallographische Mimicry 704. Erkennung des Isomorphismus 705. Zusammenstellung isomorpher Stoffe 706.

Fünftes Kapitel. Optische Eigenschaften fester Körper 708

Isotrope Körper 708. Optische Eigenschaften der Krystalle 709. Optische Konstanten 711. Optische Bestimmung der Krystallsysteme 715. Isomorphe Krystalle 717. Isomorphe Gemische 718. Einfluss der Temperatur auf die Lichtbrechung 719. Doppelbrechung regulärer Krystalle 721. Beziehungen zwischen der Krystallform und der Zirkularpolarisation 724. Theorie 727.

Seite

Sechstes Kapitel. Änderungen des Aggregatzustandes 728

Schmelzen und Erstarren 728. Überkaltung 729. Übersättigte Lösungen 731. Entstehung der Krystalle 734, Krystalliten 737. Entwickelung der Krystalle 737. Volumänderungen beim Schmelzen und Erstarren 738, Verhalten der Metalle 742. Untersuchungen von O. Pettersson 744. Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt 747. Schmelzpunkte von Gemengen 748. Schmelzpunktsregelmässigkeiten 750.

Siebentes Kapitel. Spezifische Wärme 752

Älteste Forschungen 752. Gesetz von Dulong und Petit 752, von Neumann 753. Untersuchungen von Regnault 755, von H. Kopp 758. Allotrope Modifikationen 761; Kohlenstoff, Bor und Silicium 761. Zusammenstellung der Atomwärmen 763. Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit 770. Spezifische Wärme in verschiedenen Aggregatzuständen 771.

Achtes Kapitel. Wärme- und Elektricitätsleitung 772

Wärmeleitung isotroper Körper 772, in Krystallen 773. Elektrische Leitfähigkeit fester Körper 774; Legierungen 776. Beziehungen zwischen Wärme- und Elektricitätsleitung 776.

Neuntes Kapitel. Adsorption 778

Adsorption der Gase 778. Glasoberflächen 783. Allgemeines über Adsorptionserscheinungen 784. Adsorption von Flüssigkeiten 786, gelösten Stoffen 787. Trennungswirkungen durch Papier 788. Gesetze der Adsorption gelöster Stoffe 789.

Fünftes Buch. Systematik.

Erstes Kapitel. Die Wahl der Atomgewichte 792

Die Wahl der Atomgewichte 792. Äquivalentgewichte 793. Prinzip der Einfachheit und der Ähnlichkeit 794. Bestimmung aus der Gas- und Dampfdichte 795; Ergebnisse 797. Bestimmung aus der spezifischen Wärme 798; Ergebnisse 800. Bestimmung aus der Isomorphie 801.

Zweites Kapitel. Das periodische Gesetz 803

Allgemeines 803. Atomvolume 803; Tabelle derselben 806. Molekularvolume der Oxyde 805. Schmelzpunkte 807. Refraktionsäquivalente 808. Andere Eigenschaften 809. Schluss, Schwierigkeiten des periodischen Systems 809. Typische Elemente 810.

Drittes Kapitel. Die Molekulartheorie 812

Additive und cumulative Eigenschaften 812. Entwickelung des Molekularbegriffs, Gasmolekeln 813. Chemische Gründe für die Molekulartheorie 814. Flüssigkeitsmolekeln 815. Lösungen 816. Molekeln fester Stoffe 819.

Viertes Kapitel. Theorie der chemischen Verbindungen 819

Anordnung der Atome in der Molekel 819. Der elektrochemische Dualismus 820. Isomerie, Metamerie, Polymerie 822. Die Radikaltheorie 823. Das Substitutionsgesetz 824. Die chemischen Typen 825. Die Valenztheorie 826. Die Valenz der Elemente 828. Konstante oder wechselnde Valenz 829. Atom- und Molekularverbindungen 831. Schluss 833.

Autoren-Register 834

Sach-Register 840

Verzeichnis der Abkürzungen.

Gilb.	Annalen der Physik, hrsg. von L. W. Gilbert. Halle 1799—1824.
Pogg.	Annalen der Physik und Chemie, herausg. von Poggendorff. Leipzig 1824—1877.
Wied.	Annalen der Physik und Chemie, herausg. von G. Wiedemann. Leipzig, seit 1877.
L. A. = Lieb. Ann.	Annalen der Chemie und Pharmacie. Begründet von Liebig und Geiger. Seit 1873 Liebigs Annalen der Chemie. Leipzig seit 1832.
Schweigg.	Journal für Chemie und Physik, herausg. von S. C. Schweigger. Halle 1811—1833.
J. pr. Ch.	Journal für praktische Chemie, herausg. von O. L. Erdmann. Leipzig 1833—1869.
J. pr. Ch. (2)	Journal für praktische Chemie, neue Folge, herausg. von H. Kolbe und E. v. Meyer. Leipzig, seit 1870.
B. B.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin, seit 1868.
Berz. J. B.	Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften von Jac. Berzelius. Tübingen 1822—1847.
J. B.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, begründet von Liebig und Kopp. Giessen, seit 1847.
Ch. Centr.	Chemisches Centralblatt. Leipzig.
Wien. Ak. Ber.	Sitzungsberichte der k. k. Akademie der Wissenschaften. Wien.
A. ch. ph.	Annales de chimie et de physique. Par M. M. Gay-Lussac et Arago. Paris 1816—1840. Die folgende Serie ist in Rücksicht auf die von 1789 bis 1815 erschienenen Annales de chimie als dritte bezeichnet worden, 1841 bis 1863. Vierte Serie A. ch. ph. (4) 1864—1873. Fünfte Serie A. ch. ph. (5) seit 1874.
C. r.	Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences. Paris, seit 1835.
Phil. trans.	Philosophical transactions of the Royal Society. London.
Proc. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society. London.
Phil. Mag.	The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science.

Erstes Buch.

Massenverhältnisse chemischer Verbindungen.

Erstes Kapitel. Allgemeine Sätze. — Atomtheorie.

J. B. Richter, Über die neueren Gegenstände der Chemie. Breslau 1791—1802; Derselbe, Anfangsgründe der Stöchyometrie. 3 Bde. Breslau 1792—1793.
J. Dalton, Mem. of the Lit. and Philos. Soc. of Manchester new Series I, 271. 1805. — Gilb. 28, 397. 1808.
Th. Thomson, System of chemistry 3d ed. London 1807.
Gay-Lussac, Soc. d'Arc. II, 159. 1807. — Gilb. 26, 478 und 30, 246. 1808.
Wollaston, Phil. trans. 1808, 96.
Berzelius, Afhandl. i Fysik, Kemi och Miner. III—VI, Stockholm. Gilb. 37, 249 und 425, 1811. — 38, 161 u. ff.
Berthollet, Essai de statique chimique. 2 Bde. Paris 1803.
Proust, Journ. de phys. 1801—1806.
Stas, Unters. über die Gesetze der chem. Proportionen. Deutsch von Aronstein. Leipzig 1867.

1. In der Chemie werden solche Körper als gleich angesehen, deren Eigenschaften, abgesehen von der willkürlichen Menge und Form, vollkommen übereinstimmen. Damit aber zwei Körper in diesem Sinne gleich sind, ist erforderlich, dass an jedem dieser Körper alle Teile unter einander es gleichfalls in derselben Weise sind. Wenn man keine Rücksicht auf Menge und Form nimmt, so nennt man die Körper Stoffe; Stoffe, welche den eben festgestellten Bedingungen entsprechen, heissen homogen.

Den Gegenstand der Chemie bilden somit die homogenen Stoffe.

2. Die Erfahrung lehrt, dass aus homogenen Stoffen unter mancherlei Umständen andere, gleichfalls homogene, entstehen können, deren Eigenschaften von denen der ursprünglichen Stoffe wesentlich verschieden sind. Diese Umwandlungen vollziehen sich meist plötzlich, so dass ein kontinuierlicher Übergang nicht in erfassbarer Weise stattfindet.

Vorgänge dieser Art heissen chemische. Für dieselben gelten folgende Gesetze.

3. Gesetz. Entsteht aus einem homogenen Stoffe ein anderer, gleichfalls homogener, so steht die Masse des ursprüng-

lichen Stoffes zu der des entstandenen in einem unveränderlichen Verhältnisse.[1])

In einer gewissen angenäherten Weise kann der vorstehende Satz als eine uralte Erfahrung angesehen werden. Seit dem Beginn quantitativer Untersuchungen, welche ohne ein derartiges Gesetz gegenstandlos wären, ist dasselbe unzählige Male bestätigt worden, ohne dass jemals ein ernsthafter Zweifel an seiner Richtigkeit erhoben oder eine Untersuchung ausschliesslich zum Zweck seiner Bestätigung angestellt worden wäre. Jede Wiederholung eines quantitativen chemischen Versuchs liefert einen neuen Erfahrungsbeweis für das Gesetz.

Zur Erläuterung sei aus den genauesten derartigen Versuchen, die wir besitzen, denen von J. S. Stas, das nachstehende Beispiel angeführt.

Wird Chlorkalium mehrfach mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, so bildet sich ein anderer Stoff, salpetersaures Kali oder Kaliumnitrat. Stas erhielt bei 7 derartigen Versuchen folgende Mengen in Grammen:

Chlorkalium	Kaliumnitrat	100 Chlorkalium gaben Kaliumnitrat	Abweichung vom Mittel
50·7165	68·7938	135·643	— 0·002
80·2610	108·8665	135·638	— 0·007
72·1022	99·8050	135·647	+ 0·002
50·2175	68·1200	135·649	+ 0·004
48·9274	63·3675	135·645	± 0·000
69·8836	94·7900	135·640	— 0·005
44·2578	59·3415	135·655	+ 0·010
		Mittel 135·645	

Die Zahlen der letzten Spalte stimmen bis auf einige Hunderttausendstel mit dem Mittelwert, entsprechend Gewichtsunterschieden von wenigen Milligrammen. Abweichungen von dieser Grösse sind aber bei so grossen Substanzmengen nur den unvermeidlichen Versuchsfehlern zuzuschreiben.

4. Gesetz. Entsteht durch Wechselwirkung zweier homogener Stoffe ein dritter, gleichfalls homogener Stoff, so stehen

[1]) Ich habe absichtlich den Ausdruck Masse statt des gebräuchlicheren Gewicht gewählt, weil das Gewicht keine konstante Eigenschaft eines gegebenen Körpers ist, sondern mit dem Orte wechselt, während die Bestimmung der Quantität eines Körpers durch seine Masse d. h. durch die Beziehung zwischen Bewegungsursache und der resultierenden Geschwindigkeit, an keiner Unsicherheit leidet. Da indessen an einem gegebenen Orte Massen und Gewichte streng proportional sind, so folgt aus der Verwechslung beider in diesem Falle keine praktische Ungenauigkeit.

die **Massen der beiden in Wechselwirkung tretenden Stoffe in einem unveränderlichen Verhältnisse.**

Für den Erfahrungsbeweis dieses Satzes, der sich dem vorigen eng anschliesst, gelten die dort gemachten Bemerkungen gleichfalls. Auch hier rühren die genauesten bestätigenden Versuche von Stas her; beispielshalber seien die Messungen über die Wechselwirkung von Silberlösung und Bromkalium angeführt. Es entsteht bei derselben Bromsilber, welches in den Versuchsflüssigkeiten unlöslich ist; man ist somit im stande, bei successivem Zusatz von Silberlösung zu einer gegebenen Menge Bromkalium genau den Punkt zu erfassen, bei welchem die Silberlösung aufhört, eine Trübung von Bromsilber in der Flüssigkeit zu verursachen und so die Silbermenge zu ermitteln, welche mit der zum Versuch verwendeten Menge Bromkalium in Wechselwirkung tritt.

Stas erhielt in fünf Versuchen:

Bromkalium	Silber	100 Silber brauchen Bromkalium	Abweichung vom Mittel
9·20526	8.34305	110·332	— 0·008
20·1230	18·3665	110·343	+ 0·003
15·8310	14·3451	110·357	+ 0·017
11·0613	10·0253	110·334	— 0·006
16·3032	14·77585	110·335	— 0·005
		Mittel 110·340	

Auch hier sind die Abweichungen so gering, dass man sie unbedenklich den Versuchsfehlern zuschreiben kann.

5. Nennt man die Massen der beiden ursprünglichen Stoffe A und B und die des bei der Wechselwirkung entstehenden Stoffes C, so lassen sich die beiden oben formulierten Gesetze schreiben

$$\frac{A}{C} = \text{konst.} \qquad \text{und} \qquad \frac{A}{B} = \text{konst.}$$

Daraus folgt

$$\frac{B}{C} = \text{konst.}$$

d. h. auch die Masse des zweiten der in Wechselwirkung tretenden Stoffe steht in konstantem Verhältnis zu der des entstandenen Stoffes. Der Satz enthält indessen nichts neues, da die Bezeichnung des ersten und zweiten Stoffes willkürlich ist.

Entsprechende Sätze gelten für den Fall, dass mehr als zwei Stoffe sich an der Bildung eines neuen Stoffes beteiligen, ebenso für den Fall, dass mehr als ein Stoff bei der Wechselwirkung entsteht. Sind die Massen der ursprünglichen Stoffe M_1, M_2, $M_3 \ldots$, die der entstehenden P_1, P_2, $P_3 \ldots$, so gelten die Beziehungen

$M_1 : P_1 = \text{konst.}$ $M_2 : P_1 = \text{konst.}$ $M_3 : P_1 = \text{konst.}$
$M_1 : P_2 = \text{konst.}$ $M_2 : P_2 = \text{konst.}$ $M_3 : P_2 = \text{konst.}$
$M_1 : P_3 = \text{konst.}$ $M_2 : P_3 = \text{konst.}$ $M_3 : P_3 = \text{konst.}$

u. s. f. Beispiele für diese Relationen finden sich zahlreich weiter unten; ich verzichte daher hier auf die Anführung solcher.

6. **Genauigkeit der stöchiometrischen Grundgesetze.** Die Gültigkeit der vorstehenden Gesetze ist, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, eine absolute, denn die Abweichungen von denselben, welche man findet, sind stets von der Grössenordnung der zu erwartenden Versuchsfehler. Bei den oben angeführten Messungen von Stas betragen sie etwa $\frac{1}{10000}$ der gesamten Substanzmenge, und bis zu dieser Grenze ist somit die Gültigkeit der fraglichen Gesetze erwiesen.

Insbesondere sind die Umstände, unter welchen die chemischen Vorgänge stattfinden, ganz ohne Einfluss auf die Massenverhältnisse, falls nur eben derselbe, durch die Übereinstimmung aller Eigenschaften zu identifizierende Stoff entsteht. Als Beispiel diene eine Untersuchung von Stas über die Umwandlung von Silber in Silberchlorid unter verschiedenen Bedingungen.

Darstellung des Silberchlorids	100 Silber geben Silberchlorid
1. Silber in Chlorgas verbrannt	132·842
2. Silber in Salpetersäure gelöst und durch gasförmige Chlorwasserstoffsäure gefällt	132·847
3. Silber in Salpetersäure gelöst und durch eine Lösung von Chlorwasserstoff gefällt	132·848
4. Silber in Salpetersäure gelöst und durch eine Lösung von Chlorammonium gefällt	132·842

Auch hier fallen die Abweichungen in die Grenzen der möglichen Versuchsfehler.

7. Gesetz. Wenn aus homogenen Stoffen durch Wechselwirkung neue entstehen, so ist die Summe der Massen vor der Wechselwirkung gleich der Summe der Massen nach derselben. Dieser Satz wird gewöhnlich als „Gesetz von der Unerschaffbarkeit und Unvernichtbarkeit der Materie“ aprioristisch vorgetragen. Da indessen all unsere Kenntnis von der Materie eine empirische ist, so muss auch dieser Satz empirisch bewiesen werden, um so mehr, als er nicht zu allen Zeiten als unzweifelhaft richtig galt. [1])

[1]) Formell ist der obige Satz zuerst von Lavoisier aufgestellt worden. Vergl.

Wenn auch schon die Unveränderlichkeit der Länge des Jahres beweist, dass trotz der energischen chemischen Vorgänge auf der Erde wie auf der Sonne die Masse beider sowie ihre Gravitation unverändert geblieben sind, soweit die historischen Nachrichten zurückreichen, so liefern doch chemische Untersuchungen, wie sie täglich im Laboratorium vorgenommen werden, bündigere Beweise. Jede quantitative Analyse, welche die Summe der Gewichte der Bestandteile gleich dem Gewicht der analysierten Verbindung ergiebt, ist eine Bestätigung des Satzes.

Von den genauesten der hierher gehörigen Bestimmungen, denen von Stas, seien die folgenden angeführt:

a) Aus Jod und Silber entsteht Jodsilber ohne irgend ein anderes Produkt. Es muss also die Masse von Silber plus Jod gleich der des Jodsilbers sein.

Jod	Silber	Summe	Jodsilber	Unterschied
32·4665	27·6223	60·0888	60·086	— 0·0028
46·8282	39·8405	86.6687	86·6653	— 0·0034
44·7599	38·0795	82·8394	82·8375	— 0·0019
160·2752	136·3547	296·6299	296·6240	— 0·0059
96·7977	82·3248	179·1595	179·1590	— 0·0005

Die Unterschiede betragen noch nicht $\frac{1}{20000}$ der Gesamtmenge. Dass die gefundene Jodsilbermenge stets um ein geringes kleiner ist, als die berechnete, ist eine Folge der Schwierigkeit, die Sammlung und Reinigung des Jodsilbers ohne allen und jeden Verlust auszuführen.

2) Jodsaures Silberoxyd oder Silberjodat liefert beim Erhitzen Jodsilber und Sauerstoff. Stas erhielt

Silberjodat	Jodsilber	Sauerstoff	Summe	Unterschied
98·2681	81·5880	16·6815	98·2695	+ 0·0014
156·7859	130·1755	26·6085	156·7839	— 0·0020

Der Unterschied beträgt 2 Milligramme auf 156 g Substanz, also $\frac{1}{78000}$!

8. Wenn durch Wechselwirkung zweier oder mehrerer homogener Stoffe ein einziger homogener Stoff entsteht, so pflegt man letzteren eine Verbindung, erstere seine Bestandteile zu nennen. Von solchen Bestandteilen kann man häufig nachweisen, dass sie als Verbindungen anderer Bestandteile erhalten werden können, von diesen gilt zuweilen das Gleiche. Schliesslich gelangt man aber immer zu Stoffen, welche niemals als Ver-

---

Kopp, Gesch. d. Chemie II, 73. Noch 1802 sind von Simon (Gilb. Ann. 10, 282) sorgfältige Versuche darüber ausgeführt worden, ob bei der Bildung von Knallgas aus Wasser durch den elektrischen Strom eine den erzeugten Gasen gleiche Wassermenge verschwindet, oder nicht.

bindungen anderer erhalten worden sind. Solcher zur Zeit unzerlegbarer Stoffe kennt man gegenwärtig etwa 60; man nennt sie Elemente. Sie bilden die Bestandteile aller bekannten Stoffe.

9. Wir können die oben formulierten Gesetze mit Benutzung der soeben eingeführten Namen in eines zusammenfassen; man nennt es das

Gesetz der konstanten Proportionen:

Die Massen der Bestandteile homogener Stoffe stehen sowohl unter sich wie zur Masse der Verbindungen in unveränderlichen Verhältnissen. Die Masse der Verbindungen ist gleich der Summe der Massen ihrer Bestandteile.

Die Ermittelung der Mengenverhältnisse, in welchen die Bestandteile der verschiedenen Stoffe, Natur- wie Kunstprodukte, stehen, hat von jeher als eine der wichtigsten Aufgaben der Chemie gegolten. Dies beweist, dass diese Verhältnisse als konstant angesehen wurden, da sonst ihre Ermittelung keine Bedeutung gehabt hätte. Auch ist die Konstanz der Verhältnisse niemals ernstlich bezweifelt worden, bis am Ende des vorigen Jahrhunderts ein in jeder Beziehung hochstehender Forscher, der geniale C. L. Berthollet, nicht sowohl auf Grundlage zwingender Thatsachen, als vielmehr irregeleitet durch die falsche Anwendung einer im übrigen richtigen und fruchtbaren Anschauungsweise, sie mit grossem Nachdruck in Abrede zu stellen begann. Nach Berthollet vereinigen sich die Stoffe innerhalb gewisser, jeder Verbindung eigentümlicher Grenzen in allen möglichen Verhältnissen, und das Verhältnis der Bestandteile in der Verbindung hängt wesentlich von dem Mengenverhältnis ab, in welchem die Bestandteile bei der Bildung der Verbindung zugegen waren. Berthollet legte diese Anschauungen in mehreren Abhandlungen nieder und stellte sie später im Zusammenhange in seinem Hauptwerke, Essai de statique chimique, Paris 1803, dar.

Gegen dieselben machte Berthollets Landsmann Proust seine Analysen geltend, die ihm für gleiche Stoffe stets gleiche Zusammensetzung ergeben hatten, wie verschieden auch ihre Abstammung war. Insbesondere erwies sich diese Unveränderlichkeit der Zusammensetzung bei Mineralien der verschiedensten Fundorte. Die Stoffe, welche Berthollet zu seiner Annahme der wechselnden Verbindungsverhältnisse veranlasst hatten, erklärte er für blosse Gemenge und wies auf den Unterschied derselben von wirklichen chemischen Verbindungen hin. Der Streit währte mehrere Jahre; er endete zu gunsten Prousts, dessen Ansichten durch die inzwischen erfolgten Entdeckungen von Dalton und Berzelius eine unerwartete Bestätigung und Erweiterung erfuhren.

In neuerer Zeit tauchte, wiederum zu gunsten einer falschen Hypo-

these, eine ähnliche Ansicht auf, nach welcher solche Schwankungen der Zusammensetzung innerhalb bestimmter Grenzen als möglich angenommen wurden, wenn auch diese Grenzen viel enger gezogen waren. C. Marignac, ein Forscher, dem wir eine ganze Reihe vortrefflicher Bestimmungen eben dieser Verhältnisse verdanken, wies gelegentlich der Diskussion einer von Prout aufgestellten Hypothese, nach welcher alle Atomgewichte Vielfache von dem des Wasserstoffs sind, auf die Möglichkeit derartiger Schwankungen hin, um eine Erklärung der Abweichungen von Prouts Hypothese, welche man beobachtet hatte, offen zu halten. Stas, dem gegenüber diese Erwägung geltend gemacht wurde, unterwarf die Frage einer experimentellen Prüfung, welche dieselbe im Sinne der absoluten Unveränderlichkeit der Verbindungsverhältnisse erledigte.

Die fragliche Untersuchung wurde durch die Analyse des Chlorammoniums, eines Stoffes, welcher schon an der Grenze zwischen stabilen und instabilen Verbindungen steht, ausgeführt. Das Chlorammonium dazu wurde auf verschiedene Weise dargestellt und mit einer Silberlösung von bekanntem Gehalt so lange versetzt, als noch eine Trübung durch entstehendes Chlorsilber stattfand.

Folgende Methoden dienten zur Darstellung des Salmiaks:

a) Salmiak des Handels wurde in Wasser gelöst und unter Zusatz von Salpetersäure so lange gekocht, bis alle organische Substanz zerstört war. Die rückständige Flüssigkeit lieferte auf Zusatz von Kalk reines Ammoniak, das, in Wasser aufgefangen und mit Salzsäure neutralisiert, reines Chlorammonium lieferte. Dasselbe wurde noch einigemale im Ammoniakstrom umsublimiert.

b) Schwefelsaures Ammoniak des Handels wurde mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und mit Salpetersäure versetzt, bis alle organische Substanz zerstört war. Die weitere Behandlung war wie bei a).

c) Eine mit viel freiem Kali versetzte Lösung von salpetrigsaurem Kali wurde mit Zinkpulver erwärmt. Dabei reduzierte der Wasserstoff, welcher sich bei der Einwirkung von Kali auf Zink entwickelt, die salpetrige Säure zu Ammoniak, welches in Wasser aufgefangen und wie bei a) und b) in Chlorammonium verwandelt wurde.

d) Ein Teil des nach c) dargestellten Chlorammoniums wurde im luftleeren Raume sublimiert, um zu ermitteln, ob der Druck von Einfluss auf die Zusammensetzung sei.

Endlich wurden die Versuche mit den Präparaten a) b) und c) sowohl bei Zimmertemperatur wie bei 100° gemacht, um den etwaigen Einfluss der Temperatur zur Geltung zu bringen. Die erlangten Resultate sind folgende:

			Salmiak	Silber	100 Silber brauchen Salm.
Salmiak a)	bei 20°		11·79643	23·7843	49·598
	bei 100°		39·62130	79·88613	49·5974
Salmiak b)	bei 20°		11·80844	23·8086	49·597
	bei 100°		13·40631	27·02770	49·602
Salmiak c)	kompakt,	bei 20°	6·25216	12·60716	49.593
	staubförmig,	bei 20°	10·71756	21·6093	49·597
Salmiak d)	kompakt,	bei 20°	13·5129	27.2429	49·598
	staubförmig,	bei 20°	6·2250	12·5523	49·592
				Mittel	49·5968

Die Abweichungen der Zahlen der letzten Spalte vom Mittelwert sind so gering, dass sie nur Bruchteilen von Milligrammen entsprechen, also an der Grenze der mit guten Wagen zu erreichenden Genauigkeit stehen; das Gesetz der konstanten Proportionen hat sich somit als vollkommen genau bewährt.

10. **Multiple Proportionen.** Eine scheinbare Ausnahme von dem Gesetz der konstanten Proportionen bildet die Thatsache, dass sich viele Stoffe in mehreren Verhältnissen vereinigen können. Untersucht man diese Verbindungen indess näher, so findet man, dass den verschiedenen Verhältnissen der Bestandteile auch verschiedene Eigenschaften der Verbindungen entsprechen, dass also hierbei verschiedene Stoffe entstehen. Jedem dieser Stoffe kommt ein ganz bestimmtes Verhältnis seiner Bestandteile zu.

Weiterhin aber werden die Beziehungen dieser Verhältnisse unter einander durch ein merkwürdiges Gesetz geregelt, das sich folgendermassen aussprechen lässt:

Verbinden sich zwei Stoffe in mehreren Verhältnissen, so stehen die mit gleichen Mengen des einen Stoffes verbundenen Mengen des anderen unter sich in einfachen rationalen Verhältnissen.

Die Kenntnis dieses Gesetzes verdanken wir J. Dalton, der es an den gasförmigen Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs auffand und zur Grundlage seiner später zu besprechenden Atomtheorie machte. Von letzterer liess er 1803 eine vorläufige Mitteilung an die Öffentlichkeit gelangen; 1807 gab Th. Thomson in seinem Lehrbuch der Chemie einen Überblick über dieselbe und 1808 legte Dalton seine Untersuchungen und Spekulationen in seinem New system of chemical philosophy, 2 Bde, London 1808 ausführlich nieder. In diesem Buche wird nicht von dem Gesetz der multiplen Proportionen als einer Erfahrungsthatsache

ausgegangen, sondern die gesamte Atomtheorie wird dogmatisch vorgetragen, so dass obiges Gesetz nur als Folgerung der letzteren erscheint — ein Verfahren, welches Berzelius, dem wir erst den wissenschaftlich zukömmlichen Beweis des fraglichen Gesetzes verdanken, zu folgender wohlberechtigter Kritik veranlasst: [1])

„Indessen scheint dieser ausgezeichnete Gelehrte in dieser Arbeit zu wenig von der Erfahrung ausgegangen zu sein, und vielleicht ist er nicht mit hinreichender Vorsicht zu Werke gegangen, indem er die neue Hypothese auf das chemische System anwandte. Es hat mir geschienen, als könne man bei der kleinen Anzahl der von ihm angegebenen Analysen bisweilen das Bestreben des Operierenden, ein gewisses Resultat zu erhalten, bemerken; und gerade davor hat man sich nicht genug in acht zu nehmen, wenn man Beweise für oder gegen eine vorgefasste Theorie sucht. Dessen ungeachtet gebührt Dalton die Ehre der Entdeckung von diesem Teil der chemischen Proportionen, welchen wir die multiplen Proportionen nennen, und die keiner seiner Vorgänger beobachtet hatte".

Unabhängig von Dalton war im Jahre 1808 J. H. Wollaston auf die Entdeckung multipler Beziehungen bei den verschiedenen Salzen, die dieselbe Säure und Basis in verschiedenen Verhältnissen enthalten, gelangt. Er erhielt z. B. aus gleichen Mengen von Kaliumbikarbonat, von denen er die eine durch Glühen in Monokarbonat verwandelt hatte, Kohlensäuremengen, welche im Verhältnis 2:1 standen. Ferner gab eine Portion Kaliumbioxalat durch Glühen genau soviel Kaliumkarbonat, als erforderlich war, um eine der ersten gleiche Menge Bioxalat zu neutralisieren. Er gab indessen weitere Forschungen auf diesem Gebiet auf, als ihm die von Dalton ermittelten Thatsachen bekannt wurden.

Wissenschaftlich sicher gestellt wurde das Gesetz der multiplen Proportionen, wie erwähnt, erst durch J. J. Berzelius, dessen Arbeiten im Jahre 1807 beginnen und in den von ihm herausgegebenen Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi III—VI, sowie deutsch in Gilberts Annalen der Physik unter dem Titel: „Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandteile der unorganischen Natur mit einander verbunden sind", sich niedergelegt finden. Zur Darlegung von Berzelius' Methoden seien folgende Beispiele angeführt:

10 g Blei gaben, auf verschiedene Weise in Oxyd verwandelt, 10·77, 10·775, 10·78, 10,75 Bleioxyd. Berzelius hält 10·78 für die richtigste Zahl; es nehmen darnach 100 Teile Blei 7·8 Teile Sauerstoff auf, um Oxyd zu bilden.

---

[1]) Lehrb., 4. Aufl. V, 22. 1836.

9·835 g Mennige gaben nach dem Glühen 9·545 g Bleioxyd, verloren also 0.390 Sauerstoff.

Endlich verloren 4·87 g braunes Bleihyperoxyd durch Glühen 0·325 g Sauerstoff und gingen in Oxyd über.

Daraus berechnet sich, dass 100 Teile Blei aufnehmen

im gelben Oxyd	7·8	Teile Sauerstoff
in der Mennige	11·7	„ „
im braunen Bleihyperoxyd	15·6	„ „

Die Zahlen verhalten sich wie $1 : 1^1/_2 : 2$.

Ferner erhielt Berzelius aus 10 g Kupfer im Durchschnitt 12·5 g Oxyd. Um die Sauerstoffmenge im Oxydul zu finden, löste er 10 g Kupferoxyd in Salzsäure und digerierte die Lösung bei Luftabschluss mit einem gewogenen Kupferstreifen so lange, bis die Entfärbung der Flüssigkeit den Übergang des Oxydsalzes in Oxydulsalz angezeigt hatte. Das Kupfer hatte 8·03 g an Gewicht verloren; in 10 g Kupferoxyd sind aber nach der ersten Analyse 8 g Kupfer enthalten, somit hat das Oxyd beim Übergange in Oxydul fast genau so viel Kupfer aufgenommen, als es schon enthielt, oder im Oxydul kommt auf dieselbe Kupfermenge nur die halbe Sauerstoffmenge wie im Oxyd.

11. **Verbindungsgewichte.** Neben den beiden Gesetzen der konstanten und der multiplen Proportionen regelt ein drittes die Massenverhältnisse der chemischen Verbindungen in ganz allgemeiner Weise. Es hat keinen besonderen Namen erhalten, da es gewöhnlich als Folgerung aus der alsbald zu besprechenden Atomtheorie vorgetragen wird. Logisch wie historisch muss aber das Thatsächliche des Gesetzes vorausgesetzt sein, bevor auf Grund dessen eine entsprechende Hypothese konstruiert werden kann. Wir bezeichnen dies Gesetz kurz als das Gesetz der Verbindungsgewichte und sprechen es folgendermassen aus:

Die Massen verschiedener Stoffe, welche sich mit ein und derselben Masse eines gegebenen Stoffes verbinden, stehen unter einander in demselben Verhältnis, in welchem sich diese Stoffe unter einander verbinden können, entweder unmittelbar, oder nach Multiplikation mit einfachen rationalen Faktoren.

Setzt man also eine beliebige Masse eines bestimmten Stoffes als Einheit fest, und bestimmt die Mengen anderer Stoffe, welche sich mit diesen verbinden, oder ihre Verbindungsgewichte, so lassen sich durch diese Verbindungsgewichte oder ihre Vielfachen die Gewichtsverhältnisse sämtlicher, zwischen all diesen Stoffen möglicher Verbindungen darstellen. Daraus folgt ferner, dass das Verbindungsgewicht solcher Stoffe, welche mit dem zum Ausgangspunkt gewählten keine Verbindungen bilden, er-

mittelt werden kann, indem man bestimmt, wieviel von demselben mit derjenigen Menge eines anderen sich vereinigt, welche dem Verbindungsgewicht des letzteren entspricht. So setzt man z. B. gegenwärtig das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs willkürlich = 1; um die Verbindungsgewichte der Metalle zu ermitteln, bedarf man eines Zwischenstoffes, da der Wasserstoff sich fast mit keinem Metall verbindet. Nun hat man das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs = 16 ermittelt; stellt man fest, wie viel von jedem Metall sich mit 16 Teilen Sauerstoff verbindet, so drücken diese Zahlen auch die Verbindungsgewichte der Metalle, bezogen auf Wasserstoff = 1 aus. Setzt man die Kenntnis des Begriffs Verbindungsgewicht voraus, so lässt sich das fragliche Gesetz kurz so ausdrücken:

Die Stoffe verbinden sich nur im Verhältnis ihrer Verbindungsgewichte oder einfacher rationaler Multiplen desselben.

Die Erkenntnis dieses Gesetzes ist in einzelnen Fällen bis auf T. Bergmann zurückzuführen, welcher bei seinen Versuchen, den Gehalt der Metalle an „Phlogiston“ festzustellen, die Beobachtung machte, dass bei der Fällung eines Metallsalzes durch ein regulinisches Metall, letzteres dem gefällten Metall soviel Phlogiston abtritt, als erforderlich um dasselbe vollständig in Metall und sich selbst in Metallkalk zu verwandeln. In unserer chemischen Sprache heisst dieses, dass die mit gleichen Mengen Säure verbundenen Mengen Metalloxyd gleiche Mengen Sauerstoff enthalten. Bei der mit dem Sturz der Phlogistontheorie verbundenen Umwälzung der chemischen Anschauungen ging die Kenntnis dieser wichtigen Thatsache verloren und sie wurde später von Richter und sodann wieder von Gay-Lussac neu entdeckt.

Die eigentliche Grundlage der Lehre von den Verbindungsgewichten wurde von J. B. Richter seit 1791 gelegt. Richters Arbeiten nahmen ihren Ausgangspunkt von der bekannten Thatsache, dass Lösungen neutraler Salze bei ihrer Vermischung, resp. Wechselzersetzung ihren neutralen Zustand nicht ändern. Er zog hieraus den Schluss, dass wenn von zwei Salzen so viel vorhanden sei, dass die Säure des einen mit der Basis des anderen ein neutrales Salz bildet, die nachbleibende Basis des einen mit der Säure des anderen sich auch gerade zu einem neutralen Salz vereinigt. Daraus folgt weiter, dass die Mengen zweier Säuren, welche eine gegebene Menge einer Basis gerade sättigen, zu einander in demselben Verhältnisse stehen, welches auch die Basis sei. Richter hat die prinzipielle sowie praktische Bedeutung dieses Satzes vollkommen erkannt; es gelang ihm aber nicht, ihn bei seinen Zeitgenossen zur Anerkennung zu bringen, da seine Resultate einerseits wenig genau waren, andererseits von ihm in einer schwer verständlichen und mit mathematischen Formeln

übermässig beladenen Weise dargestellt wurden. Auch hat er versäumt, seinen Ergebnissen den sachgemässen Ausdruck zu geben, indem er für je 1000 Teile der verschiedenen Säuren die Mengen Basis bestimmte, welche zu ihrer Sättigung erforderlich war, und auch hervorhob, dass alle diese Reihen unter einander proportional waren, dabei aber übersah, dass alle diese Reihen sich auf zwei, eine für die Basen und eine für die Säuren reduzieren liessen, indem nicht jede Säure wieder = 1000 gesetzt, sondern auf dieselbe Menge Basis bezogen wurde, die mit 1000 Teilen einer bestimmten, zur Einheit genommenen Säure eine neutrale Verbindung giebt. Diese Darstellung rührt erst von Fischer her, der sie in einer Übersetzung von Berthollets Abhandlungen über die chemische Verwandtschaft veröffentlichte, indem er auf die Bedeutung der Richterschen Arbeiten hinwies. Von dort ging die Tabelle in Berthollets Statique chimique über, ohne jedoch Aufmerksamkeit zu erregen; Richter adoptierte in der Folge diese Darstellungsweise.

Zu allgemeiner Anerkennung gelangten Richters Resultate erst durch die Arbeiten von Berzelius, der mit Hülfe genauer Analysen sie allseitig bestätigen konnte. Auch wurden erst durch Berzelius' Forschungen die für Salze und später für das Verhältnis der Säuren zum Sauerstoffgehalt der Metalloxyde von Richter ermittelten Gesetze zu einem ganz allgemeinen erweitert, das im Verein mit dem Gesetz der multiplen Proportionen die Gewichtsverhältnisse sämtlicher chemischen Verbindungen beherrscht.

Aus den vielen Analysen, welche in Berzelius' ersten Arbeiten das Gesetz bestätigen, seien die folgenden erwähnt. Es gaben

100 Blei mit Sauerstoff	107·70 Oxyd
100 Blei mit Schwefel	115·42 Sulfid
100 Blei, oxydiert und mit Schwefelsäure verbunden	146·33 Sulfat.

Ferner stellte Berzelius fest, dass bei der Oxydation von Bleisulfid zu Sulfat die entstehende Schwefelsäure genau ausreicht, um das gleichzeitig entstandene Bleioxyd zu sättigen; es ist somit in 146·33 Sulfat ebensoviel Schwefel enthalten, wie in 115·42 Sulfid, nämlich 15·42 Teile. Die übrigen 30·91 Teile sind Sauerstoff, von dem 7·70 dem Bleioxyd und daher 23·21 der Schwefelsäure zukommen, wenn man das Bleisulfat als Verbindung von Bleioxyd mit Schwefelsäure ansieht. Mit 100 Blei verbinden sich somit 7·70 Sauerstoff und 15·42 Schwefel, unter einander verbinden sich Sauerstoff und Schwefel im Verhältnis 23·21 zu 15·42 oder $3 \times 7{\cdot}72$ zu 15·42; beide Verhältnisse sind also durch dieselben Verbindungsgewichte unter Zutritt des einfachen rationalen Faktors 3 ausdrückbar.

12. **Prüfung durch Stas.** Es erhebt sich naturgemäs diesem Gesetze gegenüber gleichfalls die Frage nach der Genauigkeit, mit welcher die Thatsachen demselben entsprechen. Auch hier ist man berechtigt, das Gesetz für ein vollkommen genaues anzusehen, da die scheinbaren Abweichungen, welche man beobachtet hat, immer die Grössenordnung der Versuchsfehler innehielten und mit letzteren abnahmen. Gerade dies Gesetz lässt sich mit einer Schärfe prüfen, wie kein anderes, und es hat die Prüfung vollkommen bestanden.

Die Prüfung des Gesetzes kann, dessen Allgemeinheit entsprechend, auf mancherlei Weise geschehen. Eine der schärfsten Methoden hat bereits Berzelius benutzt, indem er angab, dass bei der Umwandlung von Schwefelblei in Bleisulfat durch Oxydation und ebenso bei der Ueberführung von schwefligsaurem Baryt in schwefelsauren, die neuen Verbindungen Schwefel und Blei resp. Baryum in genau demselben Verhältnis enthalten, wie die alten, was sich dadurch zeigt, dass weder Schwefelsäure noch Bleioxyd (Baryt) in freiem Zustande nach der Oxydation angetroffen wird. Nach demselben Prinzip, nur in unvergleichlich grösserem Massstabe und mit feineren Mitteln hat Stas eine entsprechende Untersuchung ausgeführt. Er arbeitete mit dem Chlorat, Bromat und Jodat des Silbers, das er zu Silberchlorid, resp. -bromid und -jodid reduzierte. Da die letztgenannten Verbindungen sich als vollkommen unlöslich aus der wässerigen Lösung, in der sie entstehen, ausscheiden, so kann in der überstehenden Flüssigkeit die geringste Spur einer Chlor-, Brom- oder Jodverbindung — oder ev. einer Silberverbindung leicht durch die bekannten, in diesem Falle ausserordentlich scharfen analytischen Hilfsmittel aufgefunden werden; die Gleichheit des Verhältnisses von Chlor und Silber im Chlorat wie im Chlorid kann somit einer ungewöhnlich scharfen Prüfung unterzogen werden.

Stas stellte seine Versuche im grössten Massstabe an; zu einem einzigen Reduktionsversuch wurde u. a. eine Quantität von 260 g Silberchlorat verbraucht. Unter den Umständen, welche Stas einhielt, konnte er noch $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{100}$ mg Silber, resp. Chlor erkennen; das Ausbleiben jeder Reaktion auf Chlor und Silber in der Versuchsflüssigkeit, welches Stas konstatierte, beweist die Gültigkeit des Gesetzes der Verbindungsgewichte auf ein Zehnmilliontel. Es giebt im ganzen Gebiet der messenden Naturwissenschaften kein zweites Naturgesetz, welches sich einer so weit gehenden Prüfung gegenüber bewährt hat.

13. Eine zweite Prüfung, welcher Stas das Gesetz der Verbindungsgewichte unterzog, bestand darin, dass er das Verbindungsgewicht eines Elements in bezug auf ein anderes nach mehreren von einander gänzlich unabhängigen Methoden bestimmte. Ist das Gesetz richtig, so müssen die

einzelnen Werte unter einander innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen übereinstimmen. Auch diese Prüfung hat das Gesetz vollkommen bestanden; das Verbindungsgewicht des Silbers in bezug auf Sauerstoff, dessen Verbindungsgewicht gleich 16 angenommen wird, ergab sich

1) aus der Analyse des Silberjodats und -jodids = 107·928
2) aus der Analyse des Silberbromats und -bromids = 107·921
3) aus der Analyse des Silberchlorats und -chlorids = 107·937
4) aus der Analyse des Silbersulfats und -sulfids = 107·920
5) aus der Beziehung zwischen Kaliumchlorat, Kaliumchlorid und Silber = 107·930

Die spezielle Beschreibung der Methoden, nach welchen diese Verbindungsgewichte bestimmt worden sind, wird geeigneten Orts im nächsten Kapitel gegeben werden; hier genügt der Hinweis darauf, dass die vorstehenden fünf Zahlen gänzlich unabhängig von einander bestimmt worden sind, und dass die Abweichungen, welche sie von einander zeigen, kleiner sind als die aus den mehrfachen Bestimmungen nach den einzelnen Methoden zu berechnenden wahrscheinlichen Fehler.

14. Wenn auch das Gesetz der Verbindungsgewichte als unzweifelhaft genaues nachgewiesen ist, so bleibt doch bei den bisherigen Erörterungen eine eigentümliche Unsicherheit bestehen, die in der Wahl der mehrfach erwähnten rationalen Faktoren liegt. Es lässt sich nämlich von vornherein nicht absehen, ob eine untersuchte Verbindung ihre Bestandteile direkt im Verhältnis ihrer Verbindungsgewichte enthält, oder ob einer derselben mit einem Mehrfachen seines Verbindungsgewichts an der Verbindung teilnimmt.

Die hier berührte Frage ist Gegenstand vielfältiger wissenschaftlicher Diskussionen gewesen, die um so lebhafter geführt wurden, da es sich hier nicht um Wahrheit oder Irrtum, sondern um grössere oder geringere Zweckmässigkeit und Angemessenheit einer im übrigen einigermassen willkürlichen Wahl handelte, wobei freilich theoretische Gesichtspunkte von schwierig gegeneinander abzuwägender Bedeutung mit in Betracht kamen. Wir können zur Angelegenheit nur auf breitester empirischer Grundlage Stellung nehmen, und ich muss deshalb ihre Erledigung an das Ende des Buches verweisen. Da aber andererseits die genauen Zahlenwerte der Verbindungsgewichte die unentbehrliche Grundlage der gesamten Stöchiometrie bilden, so lasse ich im nächsten Kapitel die zur Bestimmung der Verbindungsgewichte unternommenen Arbeiten im Auszuge folgen und nehme bei der Darstellung für die Wahl des zweckmässigsten Wertes das Resultat jener Schlussuntersuchung voraus.

15. **Atomtheorie.** Schon oben wurde erwähnt, dass das Gesetz der

multiplen Proportionen seinen Entdecker auf eine Hypothese geführt hat, durch welche dieses Gesetz, sowie das der Verbindungsgewichte in sehr befriedigender Weise erklärt und dieselben in kurzer und übersichtlicher Weise darzustellen gestattet. Es ist dies die atomistische Hypothese.

Dass die Stoffe aus kleinsten Teilchen, den letzten Einheiten der Materie, oder Atomen bestehen, ist eine Vorstellung, welche schon den griechischen Philosophen vollkommen vertraut war und die während der Entwicklung der Chemie stets bedeutende Vertreter gehabt hat. Dieser Vorstellung gemäss entsteht eine chemische Verbindung durch Nebeneinanderlagerung der kleinsten Teilchen der Bestandteile, die in ihrer Lage durch eine bestimmte Kraft, die chemische Verwandtschaft, festgehalten werden. Auch die Annahme, dass die kleinsten Teilchen der Stoffe unter sich gleich seien, findet sich gelegentlich ausdrücklich ausgesprochen, wie stillschweigend angenommen; die Konsequenzen aber, welche aus diesen Annahmen für die Massenverhältnisse chemischer Verbindungen folgen, sind von keinem Forscher vor Dalton gezogen worden.

Sind nämlich die Atome homogener Stoffe unter sich vollkommen, also auch an Masse, gleich, und sind chemische Verbindungen nichts als Stoffe, in denen die heterogenen Atome ihrer Bestandteile sich in bestimmter Weise aneinander gelagert haben, so müssen notwendigerweise die Massenverhältnisse der Bestandteile unter sich und zur Verbindung konstant sein; auch muss die Masse der Verbindung gleich der Summe der Massen der Bestandteile werden, da die blosse Aenderung der räumlichen Anordnung der Atome ihre Masse nicht ändern kann.

Wenn sich ferner zwei Stoffe in mehreren Verhältnissen verbinden, so kann das nach der vorliegenden Vorstellungsweise nur so stattfinden, dass an m Atome des ersten einmal n, sodann p, q... Atome des zweiten sich lagern, wo m, n, p... ganze Zahlen und ihre Verhältnisse somit rational sind. Dies ist aber das Gesetz der multiplen Proportionen.

Endlich sind die Verbindungsverhältnisse aller zusammengesetzten Stoffe nichts als die Verhältnisse der Massen ihrer Teilatome, jedes multipliziert mit der Anzahl gleichnamiger Atome, welche am Aufbau einer Atomgruppe teilnehmen. Das ist das Gesetz der Verbindungsgewichte. Letztere gewinnen vom Standpunkt der atomistischen Hypothese die Bedeutung relativer Gewichte der Atome, wobei als Gewichtseinheit das (unbekannte) Gewicht eines Atoms desjenigen Stoffes angenommen ist, dessen Verbindungsgewicht gleich Eins gesetzt ist. Die rationalen Faktoren sind die Verhältnisse der Anzahl gleichartiger Atome der einzelnen Bestandteile in einem kleinsten Teilchen der Verbindung der zusammengesetzten Atomgruppe.

Somit lassen sich alle oben empirisch dargelegten stöchiometrischen Gesetze als unmittelbare Konsequenzen der Annahme entwickeln, dass alle homogenen Stoffe aus kleinsten Teilchen bestehen, die unter sich vollkommen gleich sind, und dass die kleinsten Teilchen oder Atome der Verbindungen durch Aneinanderlagerung der Atome ihrer Bestandteile gebildet sind.

16. Die Atomtheorie von Dalton hat einen sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit durch die absolute Geltung gewonnen, welche ihre Konsequenzen, die drei stöchiometrischen Grundgesetze (das der konstanten, der multiplen Proportionen und das der Verbindungsgewichte) bewährt haben. Auch hat sich dieselbe in England und Frankreich sehr schnell und ohne erheblichen Widerspruch verbreitet. Ihrer Annahme in Deutschland stand anfänglich die damalige Naturphilosophie entgegen, die überhaupt jedem Streben nach Veranschaulichung der Naturgesetze als dem Gegensatz ihrer vagen Analogienspielerei, abhold war; sie vermochte indessen die allgemeine Anerkennung der Daltonschen Hypothese nur hinauszuschieben, nicht zu verhindern. Gegenwärtig ist diese allgemein angenommen und beherrscht vollständig die Darstellungsweise der chemischen Thatsachen. Da gewichtige Gründe für und keine irgendwie belangsreichen gegen die Atomtheorie sprechen, so ist sie auch im gegenwärtigen Buche benutzt worden.

17. Die Atomtheorie legt eine symbolische Darstellung der Zusammensetzung von Verbindungen aus ihren Bestandteilen sehr nahe; auch ist von Dalton eine derartige Symbolik bereits versucht worden. Praktische und bleibende Gestalt wurde derselben aber erst von Berzelius gegeben.

Wir bezeichnen die Atome der Elemente durch den Anfangsbuchstaben ihres lateinischen oder griechischen Namens; in Fällen, wo mehrere Namen denselben Anfangsbuchstaben haben, nimmt man einen weiteren zu Hülfe. Verbindungen drückt man durch Nebeneinandersetzen der Zeichen ihrer Elemente aus. Sind in einer Verbindung mehrere Atome desselben Elements vorhanden, so schreibt man sie nicht einzeln, sondern drückt ihre Anzahl durch eine Ziffer aus, die von Berzelius anfangs vor das Zeichen, später aber, nach einem Vorschlage von Liebig und Poggendorff an die Stelle des Index oder Exponenten gesetzt wurde.

Durch derartige Formeln werden die qualitativen sowie die quantitativen Zusammensetzungsverhältnisse vollständig zur Darstellung gebracht. Aus der Formel für das Wasser, H_2O ersieht man z. B., dass es aus je 2 Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff zusammengesetzt ist; aus den Atomgewichten der Bestandteile, $H=1$ und $O=16$ folgt ferner, dass im Wasser auf 2×1 Gewichtsteile Wasserstoff 1×16 Sauerstoff

vorhanden sind oder 11·11 Prozent Wasserstoff und 88·89 Prozent Sauerstoff.

Die Namen der bisher bekannten 67 Elemente mit ihren Zeichen sind folgende, wobei unsicher bestimmte und zweifelhafte weggelassen sind:

Aluminium Al	Fluor Fl	Nickel Ni	Strontium Sr
Antimon Sb	Gallium Ga	Niobium Nb	Tantal Ta
Arsen As	Gold Au	Osmium Os	Tellur Te
Baryum Ba	Indium In	Palladium Pd	Thallium Tl
Beryllium Be	Iridium Ir	Phosphor P	Thorium Th
Blei Pb	Jod J	Platin Pt	Titan Ti
Bor Bo	Kalium K	Quecksilber Hg	Uran U
Brom Br	Kiesel Si	Rhodium Rh	Vanadin Vd
Cadmium Cd	Kobalt Co	Rubidium Rb	Wasserstoff H
Caesium Cs	Kohle C	Ruthenium Ru	Wismuth Bi
Calcium Ca	Kupfer Cu	Samarium Sa	Wolfram Wo
Cerium Ce	Lanthan La	Sauerstoff O	Ytterbium Yb
Chlor Cl	Lithium Li	Scandium Sc	Yttrium Y
Chrom Cr	Magnesium Mg	Schwefel S	Zink Zn
Didym D	Mangan Mn	Selen Se	Zinn Sn
Eisen Fe	Molybdän Mo	Silber Ag	Zirconium Zr
Erbium Er	Natrium Na	Stickstoff N	

Den mit Hülfe dieser Zeichen geschriebenen Formeln hat man in der Folge eine weitere Bedeutung beigelegt, indem man durch sie die sogenannte Konstitution der Verbindungen zur Darstellung zu bringen sucht.

Zweites Kapitel. Atomgewichte der Elemente.

§ 1. Allgemeines.

1. Geschichte der Atomgewichtsbestimmungen. Da die Verbindungsgewichte zusammengesetzter Stoffe gleich sind den Summen der Verbindungsgewichte ihrer Elemente, so folgt, dass die Kenntnis der letzteren genügt, um alle auf Verbindungsgewichte bezüglichen Fragen zu beantworten. Die Chemiker haben sich daher seit Richter und Dalton unausgesetzt bemüht, diese wichtigen Konstanten mit möglichst grosser Genauigkeit zu bestimmen. Trotzdem können wir heute diese Arbeit keineswegs als abgeschlossen betrachten, wie aus den nachstehenden Darstellungen sich ergeben wird.

Die ersten Tabellen der Verbindungsgewichte zwischen Säuren und und Basen, welche Richter in seiner „Stöchyometrie“ und in den Nach-

trägen zu derselben[1]) mitteilt, waren ziemlich ungenau, ebenso die erste Tabelle der Atomgewichte, welche Dalton als Anmerkung zu einer Abhandlung meteorologischen Inhalts im Jahre 1803 mitteilte und 1805 publizierte. Erst Berzelius, der geschickteste und geduldigste Analytiker seiner Zeit, versah die Wissenschaft mit zuverlässigen Zahlen, die er seit 1809 publizierte und immer erneuten Revisionen unterwarf. Auch blieb ihm auf dem Kontinente die unbestrittene Autorität, während in England Th. Thomson, der sich grosse Verdienste um die Verbreitung der Atomtheorie erworben hatte, sich der gleichen Aufgabe unterzog, wenn auch mit viel weniger Geschick. Wollaston trug die Atomgewichte in einen logarithmischen Rechenschieber ein und förderte dadurch wesentlich die Anwendung stöchiometrischer Rechnungen.

Als im Jahre 1829 Turner einige Atomgewichte neu bestimmte, trat die Ungenauigkeit von Thomsons Zahlen deutlich zu Tage; mit Berzelius ergab sich gleichzeitig die beste Übereinstimmung. Dadurch wurde das Vertrauen in die von Berzelius gegebenen Atomgewichte noch weiter erhöht, so dass diese zu allgemeinster Annahme gelangten.

Inzwischen erlangte die quantitative Analyse organischer, d. h. kohlenstoffhaltiger Substanzen durch Liebig die Ausbildung, welche sie allgemein ausführbar machte. Bei den nun vorgenommenen zahlreichen Analysen ergab sich häufig ein Überschuss von Kohlenstoff; sauerstofffreie Kohlenwasserstoffe gaben, wenn man die gefundenen Mengen Wasser und Kohlensäure nach Berzelius' Atomgewichten auf Wasserstoff und Kohlenstoff umrechnete, eine Summe, die merklich mehr betrug als die genommene Substanz.

Diese Erscheinungen legten die Vermutung nahe, dass entweder der Gehalt der Kohlensäure an Kohlenstoff oder der des Wassers an Wasserstoff zu hoch angesetzt war. Dumas und Stas unterzogen im Jahre 1840 das Atomgewicht des Kohlenstoffs einer Revision und entdeckten einen Fehler von zwei Prozent in dem von Berzelius gegebenen Wert. Das Vertrauen in Berzelius' Atomgewichte wurde durch diese unerwartete Entdeckung sehr erschüttert, wozu noch die wenig pietätvolle Weise beitrug, mit der dem Altmeister sein vor Jahren begangener Fehler vorgerückt wurde; eine Neubestimmung der Atomgewichte schien notwendig und wurde von vielen Seiten mit grösstem Eifer in Angriff genommen. Das Resultat der Prüfung fiel für Berzelius in hohem Grade günstig aus; jener zuerst entdeckte Fehler war und blieb auch der grösste und die meisten Neubestimmungen dienten nur zur Bestätigung von Berzelius' Zahlen.

---

[1]) Über die neueren Gegenstände der Chemie IV—X.



Eine grosse Zahl von genauen Bestimmungen verdankt die Wissenschaft einer Hypothese, welche in England von Prout und in Deutschland gleichzeitig von Meinecke aufgestellt wurde: dass nämlich die Atomgewichte der Elemente Vielfache von dem des Wasserstoffs seien. Anfangs zwar wurden zu gunsten dieser Hypothese namentlich durch Thomson allerdings zahlreiche falsche Zahlen eingeführt, die Prüfung der Stichhaltigkeit der Proutschen Behauptung hat aber später die sehr genauen Versuche von Turner und in neuerer Zeit die bewunderungswürdigen Arbeiten von Stas veranlasst. Das Nähere über diesen Gegenstand gehört an einen anderen Ort, hier nur soviel, dass die Proutsche Hypothese sich als unhaltbar erwiesen hat.

2. **Einheit der Atomgewichte.** Von den Atomgewichten können wir gegenwärtig nur die relativen Werte ermitteln; es ist somit zunächst eine Wahl zu treffen, welches man als Einheit den übrigen zu Grunde legen soll. Zwei Elemente haben abwechselnd diesen Rang behauptet: der Wasserstoff und der Sauerstoff. Ersterer wurde von Dalton in der ersten Tabelle der Atomgewichte zum Ausgangspunkt gewählt, weil er den kleinsten Wert besitzt. Wollaston setzte dagegen den Sauerstoff = 10 und Berzelius denselben = 100, weil fast alle Elemente gut charakterisierte Sauerstoffverbindungen bilden, während nur verhältnismässig wenige sich mit Wasserstoff vereinigen. Die Zahlen 10 und 100 statt 1 wurden gewählt, um die Atomgewichte der anderen Stoffe nicht allzu klein werden zu lassen.

Heute ist man allgemein zur Daltonschen Einheit zurückgekehrt und zwar wesentlich, um die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente und Verbindungen in Gasform und ihren Atomgewichten deutlich hervortreten zu lassen, zum teil wohl auch, weil viele Atomgewichte durch ihre Beziehung auf Wasserstoff ganzzahlige, leicht zu behaltende Werte erhalten. Dadurch ist die praktische Schwierigkeit entstanden, dass zur Bestimmung derjenigen Atomgewichte, welche mit Hülfe der Sauerstoffverbindungen ermittelt worden sind — und das hat bei den meisten Elementen stattgefunden — die genaue Kenntnis des Atomgewichts vom Sauerstoff erforderlich ist, eine Kenntnis, die wir gegenwärtig nicht in genügendem Masse besitzen. Dadurch leiden die meisten Atomgewichte an einer gewissen Unsicherheit, die dieselben aber in gleichem Verhältnis trifft und somit auf die Berechnung prozentischer Verhältnisse keinen Einfluss hat, solange nicht Wasserstoffverbindungen ins Spiel kommen.

Wir werden uns in der Folge der üblichen Wasserstoffeinheit bedienen.

3. **Allgemeine Methoden.** Die Methoden, deren man sich zur Bestimmung der relativen Atomgewichte bedient, lassen sich prinzipiell in drei Gruppen teilen.

Erste Methode. Man ermittelt, welche Mengen eines Elements oder einer Verbindung von bekanntem Atomgewicht sich mit einer bestimmten Menge des Elements, dessen Atomgewicht bestimmt werden soll, vereinigen kann. Nennt man X das unbekannte und A das bekannte Atomgewicht, und findet man durch den Versuch, dass p Gewichtsteile von X sich mit a Teilen von A verbinden, so hat man die Proportion

$$X : A = p : a$$

$$X = \frac{Ap}{a}.$$

Die Bestimmung des Verhältnisses p:a kann direkt oder indirekt geschehen. Lässt sich die Quantität beider Körper genau bestimmen, und hat man ein Zeichen, welches beim allmählichen Zusatz des einen Stoffes zu einer bestimmten Menge des anderen den Moment vollständiger Verbindung (resp. Umsetzung) mit Schärfe kenntlich macht, so kann man direkt verfahren. Nach dieser Methode bestimmte Stas das Atomgewicht des Silbers aus dem anderweit ermittelten des Chlorkaliums, indem er zu einer gewogenen Menge des letzteren eine Silberlösung von bekanntem Gehalt so lange hinzusetzte, als noch eine Trübung durch entstehendes Chlorsilber zu beobachten war.

Lässt sich, was der häufigere Fall ist, das Gewicht des einen Bestandteils nicht unmittelbar bestimmen, sei es, weil man ihn nicht mit Genauigkeit wägen kann, sei es, dass die Verbindung nur mit einem Überschusse desselben sicher und vollständig zu stande kommt, so muss man zur indirekten Methode greifen. Diese besteht darin, dass man das Gewicht eines Bestandteils sowie das der Verbindung bestimmt; durch Subtraktion erhält man aus diesen Werten das Gewicht des anderen Bestandteils. Hierbei kann man sowohl analytisch wie synthetisch verfahren: man geht von den Elementen aus und stellt die Verbindung her, oder man geht von der Verbindung aus und zerlegt sie in ihre Bestandteile.

Beide Wege schlug Berzelius ein, um das Atomgewicht des Bleis zu bestimmen. Einerseits oxydierte er 25 g Blei mit Hülfe von Salpetersäure und erhielt 26·925 g Bleioxyd: es hatten sich somit 25 g Blei mit 1·925 g Sauerstoff verbunden. Da das Atomgewicht des letzteren = 16 ist, so folgt das Atomgewicht des Bleis

$$X = \frac{16 \times 25}{1 \cdot 925} = 207 \cdot 8 .$$

Andererseits reduzierte Berzelius Bleioxyd durch Wasserstoff und erhielt

aus 21·9425 g Bleioxyd 20·3695 g Blei, welche also mit 1·5730 g Sauerstoff verbunden waren. Daraus folgt das Atomgewicht des Bleis

$$X = \frac{16 \times 20{\cdot}3695}{1{\cdot}5730} = 207{\cdot}3 .$$

Zweite Methode. Man ermittelt, welche Menge eines Elements oder einer Verbindung von bekanntem Atomgewicht, mit einer Verbindung des Elements, dessen Atomgewicht man bestimmen will und eines anderen Stoffes von gleichfalls bekanntem Atomgewicht in Wechselwirkung tritt oder in Verbindung steht. Seien A und B die bekannten Atomgewichte, X das unbekannte und ist durch den Versuch gefunden, dass a Teilen von A, p Teile der Verbindung von X und B entsprechen, so gilt

$$(X + B) : A = p : a$$

$$X = \frac{Ap}{a} - B .$$

Auch in diesem Falle kann das Verhältnis $\frac{p}{a}$ direkt oder indirekt ermittelt werden. Ein Beispiel für die direkte Methode ist das von Pelouze eingeführte Verfahren der Atomgewichtsbestimmung mittelst titrierter Silberlösung unter Anwendung von Chlorverbindungen. Pelouze fand, dass 5414 Teile Chlornatrium zur vollständigen Ausfällung des Chlors 10000 Teile Silber erfordern. Setzt man die Atomgewichte von Silber und Chlor (107·94 und 35·45) als bekannt voraus, so folgt das Atomgewicht des Natriums

$$X = \frac{107{\cdot}94 \times 5414}{10000} - 35{\cdot}45 = 22{\cdot}99 .$$

Nach der indirekten Methode bestimmten Erdmann und Marchand das Atomgewicht des Calciums, indem sie kohlensauren Kalk der Weissglühhitze aussetzten und auf diese Weise in Calciumoxyd überführten. Sie erhielten von 13·6031 g kohlensaurem Kalk 7·6175 Calciumoxyd; es waren also mit letzterem 5·9856 Kohlensäureanhydrid verbunden gewesen. Es ist a = 5·9856, p = 7·6175; das Atomgewicht des Kohlensäureanhydrids beträgt 44·00, das des Sauerstoffs 16·00. Daraus folgt das Atomgewicht des Calciums

$$X = \frac{44{\cdot}00 \times 7{\cdot}6175}{5{\cdot}9856} - 16{\cdot}00 = 40{\cdot}00 .$$

Die zweite Methode kann unter Umständen etwas komplizierter werden, wenn die Verbindung des zu untersuchenden Elements nicht nur ein weiteres Element enthält, sondern mehrere. Die Form des Ausdrucks bleibt dabei dieselbe, nur enthält das Glied B jetzt mehrere bekannte

Verbindungsgewichte. Hierher gehört die Atomgewichtsbestimmung des Bors, welche Berzelius durch Glühen des krystallisierten Borax ausführte. Bei dieser Operation verliert der Borax, welcher nach der Formel $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ zusammengesetzt ist, sein Wasser; der Rückstand beträgt auf 100 Teile Borax 52·9 Teile, es sind also 47·1 Wasser vorhanden gewesen. Um den Ansatz zu machen, muss man die Formel auf ein Atom Bor beziehen, indem man sie durch 4 dividiert; es kommen dann auf 1 Bor $^1/_2$ Natrium, $^7/_4$ Sauerstoff und $^5/_2$ Wasser. Die Atomgewichte sind $Na = 23{\cdot}06$, $O = 16{\cdot}00$, $H = 1{\cdot}00$. In der Gleichung ist zu setzen $A = {}^5/_2$ Wasser $= 45{\cdot}00$, $B = \frac{1}{2}Na + \frac{7}{4}O + \frac{5}{2}H_2O = 84{\cdot}53$, $a = 100$, $b = 47{\cdot}1$ und es folgt

$$X = \frac{45{\cdot}00 \times 100}{47{\cdot}1} - 84{\cdot}53 = 11{\cdot}01$$

als Atomgewicht des Bors.

Dritte Methode. Man verwandelt eine bekannte Menge einer Verbindung des Elements, dessen Atomgewicht man bestimmen will, mit Elementen von bekanntem Atomgewicht in eine andere Verbindung mit anderen Elementen von gleichfalls bekanntem Atomgewicht. Ist A das Atomgewicht der mit dem fraglichen Element zuerst verbunden gewesenen Stoffe, B das der Elemente, welche nach der Umwandlung mit dem ersten verbunden sind, X das gesuchte Atomgewicht und werde gefunden, dass a Teile der ersten Verbindung b Teile der zweiten gegeben haben so folgt

$$(X + A) : (X + B) = a : b$$

$$X = \frac{bA - aB}{a - b} = \frac{b(A - B)}{a - b} - B$$

Die zweite Form ist für die Rechnung bequemer.

Als Beispiel für diese Methode sei die Atomgewichtsbestimmung des Baryums von Struve angeführt. Derselbe erhielt aus 100 Teilen Chlorbaryum 112·0938 Teile schwefelsauren Baryt. Die Formeln beider Verbindungen sind $BaCl_2$ und $BaSO_4$, daher werden die Atomgewichte von Chlor, Schwefel und Sauerstoff als bekannt vorausgesetzt. Nimmt man $Cl = 35.454$, $S = 32{\cdot}062$ und $O = 16.000$, so ist $A = 70{\cdot}908$, $B = 96{\cdot}062$, $a = 100$, $b = 112{\cdot}0938$ und das Atomgewicht des Baryums

$$X = \frac{112{\cdot}0938\,(70{\cdot}908 - 96{\cdot}062)}{100 - 112{\cdot}0938} - 96{\cdot}062 = 137{\cdot}08$$

4. Die Brauchbarkeit der drei Methoden nimmt, specielle Fälle abgerechnet, in der Reihe ab, wie sie angeführt wurden. Die beste Methode

ist die erste, denn sie giebt das Atomgewicht proportional dem durch den Versuch gefundenen Verhältnis $\frac{p}{a}$, gewährt also die günstigsten Bedingungen für die Genauigkeit. Zur Erläuterung kann man die Gleichung $X = A\frac{p}{a}$, oder wenn man das durch den Versuch bestimmte Verhältnis $\frac{p}{a} = v$ setzt, $X = Av$, nach v differenzieren und durch die ursprüngliche Gleichung dividieren, wodurch man den Fehler in X, welcher durch einen Fehler in v bewirkt wird, in Bruchteilen des Gesamtwertes erhält. Es folgt der verhältnismässige Fehler F

$$F = \frac{dx}{x} = \frac{dv}{v}$$

d. h. der verhältnismässige Fehler im Atomgewicht ist gleich dem verhältnismässigen Fehler in $v = \frac{p}{a}$.

Die zweite Gleichung $X = \frac{Ap}{a} - B$ oder $= Av - B$, wenn wieder $\frac{p}{a} = v$ gesetzt wird, giebt

$$F = \frac{dx}{x} = \frac{A}{Av - B} \cdot dv = \frac{dv}{v - \frac{B}{A}}$$

Im zweiten Falle ist also der verhältnismässige Fehler grösser, und zwar um so grösser, je grösser $\frac{B}{A}$ ist. Man muss bei Anwendung dieser Methode Sorge tragen, dass das Atomgewicht des mit dem zu untersuchenden Element zuerst verbundenen Stoffes möglichst klein, das des andern aber, mit dem die erste Verbindung in Wechselwirkung tritt oder in Verbindung steht, möglichst gross ist. Beide Bedingungen sind recht genügend in der erwähnten Chlorsilbermethode von Pelouze erfüllt.

Das ungünstigste Resultat in bezug auf die zu erwartende Genauigkeit gewährt die dritte Methode. Setzen wir in $(X + A):(X + B) = a:b$ wie oben $\frac{b}{a} = v$ und differenzieren nach v, so folgt

$$F = \frac{dx}{x} = \frac{A - B}{(1 - v)(Av - B)} \cdot dv$$

Der Ausdruck ist etwas verwickelt, man sieht aber leicht, dass der Faktor von dv sehr gross wird, wenn v sich der Einheit nähert, da alsdann

$\frac{A - B}{Av - B}$ nahezu eins und $1 - v$ sehr klein wird; für $v = 1$ wird der Ausdruck unendlich. Die Stoffe A und B sind also so zu wählen, dass ihre Atomgewichte möglichst verschieden ausfallen. Um an einem Beispiele die starke Multiplikation der Versuchsfehler bei diesem Verfahren zu zeigen, soll die Gleichung auf die oben angeführte Bestimmung von Struve angewendet werden. Setzt man die Zahlenwerte ein, so folgt

$$F = \frac{dx}{x} = 14{\cdot}05\ dv$$

d. h. ein Fehler von einem Prozent in der Bestimmung des Verhältnisses zwischen Chlorbaryum und schwefelsaurem Baryt bringt einen Fehler von 14 Prozent im Atomgewicht des Baryums mit sich.

5. **Berechnung der Atomgewichte aus den Versuchen.** Auf die Bestimmung der Atomgewichte haben konstante und zufällige Fehler, oder mit anderen Worten, Fehler der Methode und der Ausführung Einfluss. Die ersten werden durch Veränderung der Methoden, die anderen durch Wiederholung der Versuche ermittelt und möglichst unschädlich gemacht.

Um aber aus einer Reihe von Beobachtungen derselben Grösse den wahrscheinlichsten Mittelwert zu ziehen, muss man wissen, welches Mass von Zuverlässigkeit jeder Beobachtung zukommt. Haben alle einzelnen Bestimmungen dieselbe Zuverlässigkeit, so ist bekanntlich das arithmetische Mittel der wahrscheinlichste Wert; ist dies nicht der Fall, so muss die Zuverlässigkeit jeder Beobachtung ermittelt und das Mittel unter Berücksichtigung des numerischen Ausdrucks desselben, des „Gewichts" gewonnen werden.

Die meisten Autoren haben jeder ihrer Bestimmungen gleiches Gewicht zugeschrieben, indem sie aus allen das arithmetische Mittel nahmen. Es liegt indessen nahe, zu vermuten, dass Beobachtungen, welche mit grösseren Substanzmengen angestellt sind, sich im allgemeinen der Wahrheit mehr nähern, als solche mit geringeren Substanzmengen, weil die Wägungsfehler auf erstere den geringeren Einfluss haben. Wären die Wägungsfehler die einzigen, so würde es sogar leicht sein, das „Gewicht" von Bestimmungen mit verschiedenen Substanzmengen voraus zu ermitteln. Die Waage ist nämlich ein Instrument, dessen Empfindlichkeit mit der Belastung nur wenig variirt; zudem werden die hier in betracht kommenden Gewichte meist als Differenzen von vielmal grösseren Gewichten (der Tiegel, Röhren u. s. w.) gefunden, man kann somit den absoluten Wert des wahrscheinlichen Fehlers aller Wägungen mit derselben Wage gleich gross setzen. Ändert sich die Substanzmenge wie

1:10, so ändert sich daher der relative wahrscheinliche Fehler wie $1:\frac{1}{10}$. Da die „Gewichte" der Bestimmungen sich aber umgekehrt verhalten, wie die Quadrate der wahrscheinlichen Fehler, so folgt, dass gemäss dem Begriff des „Gewichts" eine Beobachtung mit einer gewissen Substanzmenge gleichwertig ist hundert Beobachtungen mit der zehnmal geringeren Menge, oder dass die „Gewichte" der Bestimmungen sich verhalten, wie der Quadrate der Substanzmengen.

Nun kommen neben den Wägungsfehlern noch solche anderer Art vor, die auf die nicht absolute Reinheit der Stoffe, auf Abweichungen der wirklichen Zusammensetzung von der vorausgesetzten, auf Fehler in den Annahmen für die Reduktion der Wägungen auf den leeren Raum und ähnliche Ursachen zurückzuführen sind. Fehler dieser Art sind ihrem absoluten Betrage nach proportional der in Arbeit genommenen Substanzmenge, ihr Einfluss aber auf das Atomgewicht, welches eine Verhältniszahl darstellt, ist unabhängig von der Substanzmenge. Von vornherein wird sich über den relativen Betrag beider Fehlerarten nichts aussagen lassen; es muss sogar zugegeben werden, dass das Verhältnis bei verschiedenen Versuchsreihen ein verschiedenes sein wird. Dennoch ist aber wenigstens eine annähernde Bestimmung des Verhältnisses notwendig, da davon die Methode der Berechnung des Mittelwertes abhängt.

6. Ich habe deshalb aus den in Frage kommenden Versuchsreihen diejenigen ausgewählt, welche die zuverlässigsten sind und die meisten Einzelbestimmungen derselben Grösse enthalten, und jede Reihe in zwei Gruppen gesondert, von denen die erste die Bestimmungen mit den geringeren, die zweite die mit den grösseren Substanzmengen enthält. Unter der vorläufigen Voraussetzung, dass das „Gewicht" aller Bestimmungen gleich sei, habe ich den Mittelwert und mit Hülfe desselben den wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Bestimmung in jeder Gruppe berechnet. Ist die Substanzmenge ohne Einfluss auf die Genauigkeit, so musste in den Gruppen mit kleiner Substanzmenge der wahrscheinliche Fehler ebenso oft grösser, wie kleiner sein, als in den Gruppen mit grosser Substanzmenge; anderenfalls ist den Gruppen, die kleinere wahrscheinliche Fehler enthalten, die grössere Genauigkeit zuzuschreiben und umgekehrt. Unter den vorhandenen Untersuchungen sind keine geeigneter, einer solchen Rechnung unterzogen zu werden, als die von Stas, die ich möglichst vollständig benutzt habe. Hinzugezogen sind noch einige Reihen von Dumas, Marignac und Schrötter.

Ich teile als Beispiel für die Berechnungsweise zunächst eine Bestimmungsreihe von Stas mit.

Verhältnis zwischen Silber und Chlorkalium. Stas.

Gruppe I			Gruppe II		
Substanz	Verhältnis	Fehler	Substanz	Verhältnis	Fehler
1·99	69·099	0·0049	4·70	69·103	0·0003
2·09	69·105	0·0011	7·09	69·103	0·0003
3·26	69·103	0·0009	8·89	69·105	0·0023
3·83	69·104	0·0001	9·66	69·104	0·0013
3·84	69·105	0·0011	8·10	69·099	0·0037
3·59	69·105	0·0011	5·89	69·102	0·0007
4·19	69·103	0·0009	5·17	69·104	0·0013
4·13	69·104	0·0001	5·18	69·101	0·0017
4·48	69·107	0·0031	7·26	69·103	0·0003
31·40	60·1039		61·94	69·1027	

Berechnet man nach der Formel $r = 0\cdot6745 \sqrt{\frac{f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 + \cdots}{n-1}}$ den wahrscheinlichen Fehler der Einzelbestimmung, so kommt für die erste Gruppe $r = 0\cdot6745 \sqrt{0\cdot00000486} = 0\cdot0015$, für die zweite $r = 0\cdot6745 \sqrt{0\cdot00000325} = 0\cdot0012$.

In ähnlicher Weise sind noch folgende Reihen berechnet worden:

2. Silber: Chlornatrium. Stas.
3. Silbernitrat: Chlorkalium. Stas.
4. Blei: Bleinitrat. Stas.
5. Chlorammonium: Silber. Stas.
6. Silber: Jodsilber. Stas.
7. Kaliumchlorat: Kaliumchlorid. Stas.
8. Silber: Bromkalium. Stas.
9. Chlorbaryum: Silber. Dumas.
10. Chlorbaryum: Silber. Marignac.
11. Wasserstoff: Wasser. Dumas.
12. Phosphor: Phosphorpentoxyd. Schrötter.

Ich gebe die Einzelheiten der Rechnung nicht wieder, sondern stelle in der nachfolgenden Tabelle die Substanzmengen und wahrscheinlichen Fehler der 12 Reihen zusammen:

	Gruppe I		Gruppe II	
	Substanzmenge	wahrsch. Fehler	Substanzmenge	wahrsch. Fehler
1.	31·40	0·0015	61·94	0·0012
2.	25·04	0·0007	59·98	0·0006
3.	81·31	0·0077	63·14	0·0030
4.	627	0·0044	931	0·0046
5.	52·72	0·0022	113·02	0·0014
6.	139·5	0·0030	401·5	0·0024
7.	277·2	0·0036	493·2	0 0027
8.	63·11	0·009	128·97	0·005

	Gruppe I		Gruppe II	
	Substanzmenge	wahrsch. Fehler	Substanzmenge	wahrsch. Fehler
9.	21·69	0·047	39·98	0·057
10.	20·42	0·013	30·43	0·015
11.	299·8	0·022	694·2	0·018
12.	5·75	0·034	7·08	0·008

Um zu einem Überblick über die Beziehung zwischen Substanzmenge und wahrscheinlichem Fehler zu gelangen, habe ich das Verhältnis der Substanzmengen unter A, das der wahrscheinlichen Fehler unter B berechnet; unter C ist noch das Verhältnis der „Gewichte“ (im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung) mitgeteilt, die den Quadraten der wahrscheinlichen Fehler umgekehrt proportional sind.

	A	B	C
1.	1·97	0·80	1·50
2.	2·39	0·90	1·46
3.	2·01	0·99	6·76
4.	1·48	1·05	0·90
5.	2·47	0·63	2·56
6.	3·48	0·80	1·59
7.	1·36	0·75	1·79
8.	2·04	0·45	3·12
9.	1·84	1·21	0·66
10.	1·49	1·15	0·76
11.	2·31	0·87	1·49
12.	1·23	0·02	19·3

In drei Fällen unter zwölfen kommt der Gruppe mit kleinerer Substanzmenge der kleinere wahrscheinliche Fehler zu, sonst findet stets das umgekehrte statt. Es ist also unzweifelhaft, dass Versuche, die unter gleichen Umständen mit grösseren Substanzmengen angestellt werden, genauer sind, als solche mit geringerer Substanzmenge. Die wahrscheinlichen Fehler verhalten sich indessen auch nicht annähernd umgekehrt, wie die Substanzmengen. Viel eher sind die „Gewichte“ den Substanzmengen proportional. Um zu einer Art Mittelwert zu gelangen, summiere ich die Spalten A und C; dabei lasse ich die letzte Reihe weg, weil die Anzahl der Daten nicht gross genug ist, um den Zufall, der hier das ungewöhnliche Verhältnis der wahrscheinlichen Fehler veranlasst hat, unschädlich zu machen. Die Summe der Verhältniszahlen der Substanzmengen A ist 22·84, die der Verhältnisse der „Gewichte“ C ist 22·58. Diese nahe Übereinstimmung beweist, dass im allgemeinen die „Gewichte der Bestimmungen sich verhalten, wie die benutzten Substanzmengen.

7. Man darf die Bedeutung dieses Resultats nicht überschätzen. Es ist ein Mittel aus sehr abweichenden Einzeldaten und hat schon deshalb

keine grosse Sicherheit. Dazu kommt, dass unzweifelhaft jede besondere Versuchsmethode eine andere Beziehung zwischen „Gewicht“ und Substanzmenge mit sich bringt, ja dass sogar die Persönlichkeit des Beobachters hier von Einfluss ist. Genau genommen musste daher diese Beziehung für jede Versuchsreihe besonders ermittelt werden. Dies wird aber in den meisten Fällen durch die geringe Zahl der Beobachtungen unmöglich gemacht, da schon die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf weniger als 10 Beobachtungen einigermassen bedenklich ist. Es bleibt somit nichts übrig, als sich mit dem oben gefundenen Resultat zu begnügen.

Aus der Proportionalität zwischen „Gewicht“ und Substanzmenge folgt die Methode, nach welcher man die wahrscheinlichsten Werte der Atomgewichte zu berechnen hat: man addiert die Substanzmengen, welche zu den Versuchen gedient haben und berechnet aus den Summen das Atomgewicht. Die Methode ist gelegentlich schon von einzelnen Autoren in Anwendung gebracht worden, indessen ohne nähere Begründung.

Während die Berechnung des wahrscheinlichsten Wertes sehr einfach ausfällt, ist die der wahrscheinlichen Fehler der Einzelbestimmung wie des Resultates etwas umständlicher. Für dieselben gelten folgende Ausdrücke:

$$r_1 = 0{\cdot}6745 \sqrt{\frac{[pvv]}{m-1}}$$

$$r_0 = 0{\cdot}6745 \sqrt{\frac{[pvv]}{[p]\,(m-1)}}$$

wo v die einzelnen Fehler, p die Gewichte sind und die eckige Klammer [ ] die Summe aller entsprechend gebildeten Glieder bezeichnet. Die Zahl der Beobachtungen ist m. Es ist dann r_1 der wahrscheinlichste Wert des Fehlers einer Einzelbeobachtung vom Gewicht Eins, r_0 der wahrscheinlichste Wert des Fehlers im Resultat.

8. Bei der Vereinigung der von verschiedenen Autoren für dasselbe Atomgewicht erhaltenen Zahlen zu einem Mittelwert ist es nur in seltenen Fällen — nämlich wenn nach derselben Methode gearbeitet worden ist — statthaft, den Mittelwert einzelner Resultate mit Rücksicht auf ihre wahrscheinlichen Fehler zu bestimmen. Die konstanten Fehler der Methoden betragen durchschnittlich viel mehr, als die zufälligen Fehler der Ausführung, so dass der „wahrscheinliche Fehler des Resultats“ nur die Bedeutung eines Massstabes für die Geschicklichkeit des Experimentators, nicht aber für die Zuverlässigkeit der Methode hat. Hier bleibt nichts übrig, als eine von Willkür nicht zu befreiende Abschätzung der Güte der Methode auf Grund einer besonnenen Kritik der möglichen konstanten Fehler und der zu ihrer Vermeidung getroffenen Massregeln.

Der folgende Teil des gegenwärtigen Kapitels enthält eine Zusammenstellung der Versuche, welche seit Berzelius zur Ermittelung der Atomgewichtszahlen gemacht worden sind. Sie sind sämtlich nach den oben entwickelten Methoden umgerechnet worden.

§ 2. Atomgewichtsbestimmungen von J. S. Stas.

Stas, Unters. über die Gesetze der chemischen Proportionen; deutsch von Aronstein. Leipzig 1867.

1. Unter den zahlreichen Bestimmungen von Atomgewichten nehmen die Arbeiten von J. S. Stas durch den Massstab, in dem sie ausgeführt worden sind, durch die sorgsame Berücksichtigung aller Fehlerquellen, sowie endlich durch ihre planmässige Verknüpfung eine so hervorragende Stellung ein, dass sie unzweifelhaft als sicherste Grundlage für die Berechnung aller anderen Bestimmungen benutzt werden können. Stas selbst hat seine Resultate keiner systematischen Berechnung unterzogen; in Nachfolgendem teile ich die Ergebnisse eines Versuches mit, den ich unternommen habe, den schönen Arbeiten die rechnerische Sorgfalt angedeihen zu lassen, die sie verdienen, und die der Autor ihnen vorenthalten hat.

2. **Silber.** Das Atomgewicht, von welchem die andern direkt oder indirekt sämtlich abhängen, ist das des Silbers. Aus den Bestimmungen von Stas lassen sich fünf unabhängige Werte desselben ableiten, die je nach der Zahl und Güte der zugehörigen Beobachtungen verschiedenes Gewicht haben. Ich habe zunächst diese fünf Reihen nach der vorstehend entwickelten wahrscheinlichsten Annahme, dass das „Gewicht“ des einzelnen Versuchsergebnisses der angewendeten Substanzmenge proportional ist, berechnet und die erhaltenen Werte für das Atomgewicht des Silbers unter Berücksichtigung der resp. wahrscheinlichen Fehler zu einem Mittelwert vereinigt.

3. Erste Reihe. Durch Reduktion des Kaliumchlorats $KClO_3$ zu Kaliumchlorid, KCl, wird das Atomgewicht des letzteren ermittelt; das des Sauerstoffs wird dabei zu 16·000 angenommen. Indem nun weiter die Silbermenge bestimmt wird, die zur Umwandlung des Kaliumchlorids in Chlorsilber erforderlich ist, erfährt man aus dem bekannten Atomgewicht des Kaliumchlorids das des Silbers.

Reduktion des Kaliumchlorats.

Kaliumchlorat	Kaliumchlorid	Sauerstoff	Atomgewicht KCl
69·8730	42·5094	27·3636	74·5681
82·1260	49·9648	32·1612	74·5716
86·5010	52·6305	33·8705	74·5860
132·9230	80·8800	52·0430	74·5968
127·2125	77·4023	49·8102	74·5895
498·6355	303·3870	195·2485	

Bei den vorstehenden Bestimmungen fand die Zerlegung des Chlorats durch Glühhitze statt, wobei Stas sowohl das Verstäuben des Salzes mit dem Sauerstoffstrom sowie einen Rückstand an unzersetztem Chlorat auf das sorgsamste zu vermeiden wusste. Die folgenden Reduktionen sind nach der von Penny angegebenen Methode durch Eindampfen mit Salzsäure ($KClO_3 + 6HCl = KCl + 6Cl + 3H_2O$) ausgeführt.

Kaliumchlorat	Kaliumchlorid	Sauerstoff	Atomgewicht KCl
59·7270	36·3440	23·3830	74·6060
95·7975	58·2955	37·5020	74·6143
147·3180	89·6340	57·6840	74·5862
302·8425	184·2735	118·5690	

Da die Zahl der einzelnen Versuche nicht gross genug ist, um einen zuverlässigen wahrscheinlichen Fehler dieser beiden Methoden zu bestimmen, so habe ich es für das Richtigste gehalten, beide Reihen nicht zu trennen, sondern aus der Gesamtmenge des Kaliumchlorids und Sauerstoffs, welche 487·6605 und 313·8175 beträgt, den Mittelwert des Atomgewichts zu berechnen. Es folgt KCl = 74·5902 mit dem wahrscheinlichen Fehler $\pm$ 0·0045.

4. Für die Beziehung zwischen Chlorkalium und Silber erhielt Stas folgende Werte, indem er nahezu äquivalente Mengen beider Substanzen abwog, das Silber in Salpetersäure löste, durch Chlorkalium fällte und den geringen Ueberschuss des letzteren nach der Methode von Gay-Lussac durch Titrieren bestimmte.

Chlorkalium	Silber	Atomgewicht des Silbers
7·450	10·7807	107·9399
7·450	10·7810	107·9404
7·450	10·78094	107·9398
7·450	10·7809	107·9394
7·450	10·7811	107·9386
2·0945	3·03086	107·9361
1·98685	2·87528	107·9435
4·4786	6·48090	107·9382
4·7041	6·80720	107·9378
7·09352	10·26470	107·9359
8·88805	12·8617	107·9378
9·66160	13·98165	107·9421
8·10100	11·72353	107·9453
22·3500	32·3428	107·9398
4·12706	5·97225	107·9366
3·26516	4·72508	107·9401
5·88845	8·52137	107·9416
5·17232	7·48502	107·9417
3·83415	5·54853	107·9420
3·84461	5·5635	107·9387
4·19350	6·0684	107·9392
5·18237	7·49967	107·9432
3·59191	5·19780	107·9383
147·70775	210·85508	107·9401

Den letzten Versuch habe ich fortlassen müssen, da er durch Druckfehler entstellt ist. Das Atomgewicht des Silbers folgt im Mittel zu Ag = 107·9401; der wahrscheinliche Fehler im Resultat betrüge nur ± 0·0003, wenn das Atomgewicht des Chlorkaliums absolut genau wäre. Das Atomgewicht des Silbers erscheint hier als Produkt zweier Zahlen, die beide mit einem Fehler behaftet sind. Nennen wir x das aus der ersten Versuchsgruppe resultierende Atomgewicht des Chlorkaliums und ξ dessen wahrscheinlichen Fehler, sowie y das aus der zweiten Gruppe sich ergebende Verhältnis zwischen Silber und Chlorkalium mit dem wahrscheinlichen Fehler η, so ist das Atomgewicht des Silbers $Ag = x \cdot y$ mit dem wahrscheinlichen Fehler $r_0 = \sqrt{y^2\xi^2 + x^2\eta^2}$. Da nun $y = \frac{210 \cdot 86}{147 \cdot 71}$, $\xi = 0 \cdot 0045$ und $x \cdot \eta = 0 \cdot 0003$ ist, so folgt als Resultat dieser ersten Reihe

$$Ag = 107.9401 \pm 0 \cdot 0058.$$

5. Zweite Reihe. Silberchlorat wird zu Silberchlorid reduziert, woraus sich das Atomgewicht des letzteren ergiebt; indem weiter das Verhältnis zwischen Chlor und Silber im Silberchlorid bestimmt wird, ergiebt sich die dem Atomgewicht des Chlorsilbers entsprechende Silbermenge und damit das Atomgewicht des Silbers.

Silberchlorat	Silberchlorid	Sauerstoff	Atomgewicht AgCl
138·7890	103·9795	34·8095	143·3808
259·5287	194·4435	65·0852	143·4011
397·3177	298·4230	99·8947	143·3940

Für O = 16·000 folgt AgCl = 143·3940 mit dem wahrscheinlichen Fehler ± 0·0064.

6. Die Zusammensetzung des Silberchlorids bestimmte Stas teils durch direktes Verbrennen von Silber in Chlorgas, teils durch Auflösen des Silbers in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure, resp. Chlorammonium. Auch hier berechne ich das Mittel aus der Summe sämtlicher Silber- und Chlorsilbermengen.

a. Silber in Chlorgas verbrannt

Silber	Chlorsilber	Atomgewicht Ag
91·462	121·4993	107·9439
69·86735	92·8145	107·9417
101·519	134·861	107·9414

b. Silber in Salpetersäure gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure, resp. Chlorammonium gefällt

[1]) Der w. F. 0·0003 ist oben nicht für die Verhältniszahl Ag:KCl berechnet, sondern für Ag, er stellt somit schon das Produkt $x \cdot \eta$ dar.

Silber	Chlorsilber	Atomgewicht Ag
108·579	144·207	107·9370
399·651	530·920	107·9401
99·9925	132·8382	107·9383
98·3140	130·602	107·9435

Die Gesamtmenge sind Silber 969·35485, Chlorsilber 1287·7420, woraus der Mittelwert Ag = 107·9406 folgt. Der wahrscheinliche Fehler ohne Rücksicht auf den des Chlorsilbers ist $\pm 0\cdot0007$; mit Berücksichtigung desselben nach $r_1 = \pm\sqrt{y^2\xi^2 + x^2\eta^2}$ ist er $\pm 0\cdot0049$, so dass wir als zweites Atomgewicht des Silbers haben

$$Ag = 107\cdot9406 \pm 0\cdot0049.$$

7. Dritte Reihe. Diese Reihe entspricht ganz der vorhergehenden, nur dass statt des Chlors Brom zu setzen ist. Die Reduktion des Silberbromats zu Bromid ergab

Silberbromat	Silberbromid	Sauerstoff	Atomgewicht Br
86·5457	68·9310	17·6147	187·8367
101·9815	81·2361	20·7514	187·9069
188·5332	150·1671	38·3661	187·8759

Aus den Summen von Silberbromid und Sauerstoff ergiebt sich der Mittelwert AgBr = 187·8759 mit dem wahrscheinlichen Fehler $\pm 0\cdot0237$.

8. Die Zusammensetzung des Silberbromids ist von Stas durch eine Reihe „vollständiger“ Synthesen ermittelt worden, bei denen sowohl die Komponenten, Brom und Silber, wie auch das Produkt, Silberbromid, gewogen wurden. Die Uebereinstimmung der Summen der Komponenten mit dem Gewicht des Produkts innerhalb der Fehlergrenzen des Versuchs beweist die Reinheit der angewandten Substanzen, und bildet eine endgültige Widerlegung der von Dumas hervorgehobenen Annahme, dass das Silber, welches Stas im Knallgasgebläse umzuschmelzen pflegte, Sauerstoff durch Okklusion in beträchtlichen Mengen aufgenommen habe. Das Gewicht des gewonnenen Bromsilbers ist allerdings bei allen Versuchen um eine Kleinigkeit geringer, als die Summe von Brom und Silber beträgt; die Schwierigkeit aber, einerseits das Brom vollkommen zu trocknen, andererseits das Bromsilber ohne Verlust zu sammeln, giebt genügend Rechenschaft von diesen Differenzen. Die Zahlen sind

Silber	Brom	Summa	Silberbromid	Atomgewicht Ag
53·1958	—	—	92·6042	107·9240
51·3436	38·0445	89·3881	89·3780	107·9262
55·0615	40·7924	95·8539	95·8505	107·9257
55·8040	41·3437	97·1477	97·1450	107·9235
48·3593	35·8292	84·1885	84·1904	107·9169
263·7642			459·1681	107·9233

Um das Atomgewicht des Silbers zu berechnen, habe ich die Wägungen des Silbers und Silberbromids benutzt, welche zuverlässiger scheinen, als die des Broms. Der Mittelwert ergiebt sich alsdann zu Ag = 107·9233 mit dem wahrscheinlichen Fehler ± 0·0010, welcher unter Berücksichtigung des wahrscheinlichen Fehlers im Atomgewicht des Silberbromids, ± 0·0237 auf ± 0·0140 steigt. Das dritte Atomgewicht des Silbers beträgt also

$$Ag = 107 \cdot 9233 \pm 0 \cdot 0140.$$

9. Vierte Reihe. Analog den beiden vorigen Reihen reduzierte Stas Silberjodat zu Jodid und bestimmte die Zusammensetzung des letzteren synthetisch. Die ersteren Versuche ergaben

Silberjodat	Silberjodid	Sauerstoff		Atomgewicht AgJ	
		gewogen	aus d. Differenz	a	b
98·2681	81·5880	16·6815	16·6801	234·7645	234·7842
156·7859	130·1755	26·6084	26·6104	234·8290	234·8114
76·5561	63·5600	—	12·9661	—	234·7535

Die beiden Rubriken unter Sauerstoff stammen daher, dass die zwei ersten Analysen des Silberjodats „vollständige“ waren, bei denen der Sauerstoff durch glühendes Kupfer aufgefangen und gewogen wurde. Ich habe diese Wägungen gesondert in Rechnung bringen zu müssen geglaubt, so dass der Mittelwert aus fünf unabhängigen Daten gezogen worden ist, den beiden direkten Wägungen des Sauerstoffs und den drei Differenzbestimmungen desselben. Es folgt nach dieser Methode zu rechnen AgJ = 234·7907 ± 0·0095.

10. Die Synthesen des Jodsilbers sind gleichfalls vollständige, bis auf eine, bei welcher das Jodsilber nicht gewogen wurde. Folgendes sind die erhaltenen Zahlen

Jod	Silber	Summa	Jodsilber	Atomgewicht Ag	
				a	b
32·4665	27·6225	60·0888	60·0860	107·9337	107·9387
46·8282	39·8405	86·6687	86·6653	107·9328	197·9370
28·7552	24·4649	53·2201	—	107·9341	—
44·7599	38·0795	82·8394	82·8375	107·9307	107·9332
160·2752	136·3547	296·6299	296·6240	107·9309	107·9331
96·7977	82·3618	179·1595	179·1590	107·9385	107·9389

Der Mittelwert ist gleichfalls unter Berücksichtigung der Wägungen sowohl des Jods und Silbers, wie des Jodsilbers berechnet worden, so dass er aus elf einzelnen Resultaten gezogen ist. Er beträgt Ag = 107·9371 ± 0·0009, welcher w. Fehler unter Berücksichtigung des im Atomgewicht AgJ enthaltenen 0·0095 auf ± 0·0045 gelangt. Das Resultat der vierten Reihe ist somit

$$Ag = 107 \cdot 9371 \pm 0 \cdot 0045.$$

11. **Fünfte Reihe.** Durch Glühen im Wasserstoffstrom wird Silbersulfat in metallisches Silber übergeführt. Andererseits wird das Verhältnis von Silber und Schwefel im Silbersulfid ermittelt. Unter der Voraussetzung, dass im Sulfat ein gleiches Verhältnis zwischen Schwefel und Silber bestehe, wie im Sulfid, lässt sich die dem Silber entsprechende Schwefelmenge im Sulfat berechnen, und aus der Differenz der Sauerstoffgehalt des Sulfats, aus welchem alsdann das Atomgewicht des Silbers sich ergiebt.

Das Verhältnis zwischen Silber und Silbersulfid (Ag_2S) fand sich wie folgt:

Silber	Silbersulfid	Silbersulfid auf 100 Silber
59·4225	68·24823	114·8525
104·139	119·6078	114·8540
191·9094	220·4158	114·8542
150·000	172·2765	114·8510
249·076	286·061	114·8489
754·5469	866·60933	114·8516

Im Mittel ist $Ag_2 : Ag_2S = 100 : 114·8516 \pm 0·0007$. Die Reduktion des Silbersulfats zu Silber im Wasserstoff ($Ag_2SO_4 + 2H = 2Ag + H_2SO_4$) ergab folgende Zahlen:

Silbersulfat	Silber	Silber + Schwefel	ber. Sauerstoff	Atomgewicht Ag
72·137	49·919	57·3328	14·8042	107·9073
60·251	41·692	47·8840	12·3670	107·8794
81·023	56·071	64·3985	16·6245	107·9294
83·115	57·523	66·0661	17·0489	107·9680
55·716	38·5595	44·2861	11·4299	107·9540
63·922	44·2355	50·8052	13·1168	107·9178
416·164	288·0000	330·7729	85·3911	107·9270

Der Mittelwert ist $Ag = 107·9270$. Der wahrscheinliche Fehler dieses Resultats beträgt, wenn kein Fehler im Verhältnis zwischen Silber und Schwefel angenommen wird, $\pm 0·0087$. Führt man den wahrscheinlichen Fehler dieses Verhältnisses $\pm 0·0007$ (für $Ag = 100$, also $\pm 0·0008$ für $Ag = 107·9$), welcher mit seinem ganzen Betrage auf den berechneten Sauerstoff fällt, mit der durch die Beziehung $Ag_2 : O_4$ gebotenen Vervielfachung ein, so resultirt als fünftes Atomgewicht des Silbers

$$Ag = 107·9270 \pm 0·0090.$$

12. Zieht man aus diesen fünf Resultaten den Mittelwert unter Berücksichtigung ihrer wahrscheinlichen Fehler nach den aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung bekannten Formeln

$$M = \frac{\frac{m_1}{r_1^2} + \frac{m_2}{r_2^2} + \frac{m_3}{r_3^2} + \frac{m_4}{r_4^2} + \frac{m_5}{r_5^2}}{\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} + \frac{1}{r_3^2} + \frac{1}{r_4^2} + \frac{1}{r_5^2}}$$

wo m_1 m_2... die einzelnen Werte, r_1 r_2... die entsprechenden wahrscheinlichen Fehler und M der endgültige Mittelwert ist, wobei der wahrscheinliche Fehler desselben nach

$$r = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} + \frac{1}{r_3^2} + \ldots}}$$

berechnet wird, so folgt der definitive Wert für das Atomgewicht des Silbers

$$Ag = 107 \cdot 9376 \pm 0 \cdot 0037 .$$

Vergleicht man diesen Mittelwert mit denen der einzelnen Reihen, so ergiebt sich die Tabelle

Reihe		Abweichung vom Mittel
1	107·9401 ± 0·0058	+ 0·0025
2	107·9406 ± 0·0049	+ 0·0030
3	107·9233 ± 0·0140	— 0·0143
4	107·9371 ± 0·0045	— 0·0005
5	107·9270 ± 0·0090	— 0·0106

Die Abweichung vom Mittel ist in drei Fällen kleiner, als der aus den Einzeldaten der Versuche berechnete wahrscheinliche Fehler, in zweien grösser. Daraus folgt, dass keine der fünf Methoden, welche Stas benutzte, eine konstante Fehlerquelle hatte, denn die zweite mögliche Annahme, dass bei allen Methoden eine solche in gleichem Sinne und von gleichem Betrage eingewirkt habe, ist durch die völlige Verschiedenheit derselben ausgeschlossen. Ich glaube nicht, dass ein eindringlicherer Beweis für die Sicherheit der von Stas ermittelten Werte erbracht werden könnte, als diese völlige Uebereinstimmung der Rechnungsergebnisse mit den Forderungen der Wahrscheinlichkeitstheorie.

13. **Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Kalium.** In den bisher mitgeteilten Versuchen ist noch das Material zur Berechnung der Atomgewichte von Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Kalium enthalten. Die entsprechenden Werte liessen sich schon aus den einzelnen Versuchsreihen ohne Rücksicht auf die anderen berechnen; rationeller jedoch ist es, mit dem aus sämtlichen folgenden Mittelwert für das Atomgewicht des Silbers in diese Reihen einzugehen.

Atomgewicht des Chlors. Für dasselbe haben wir zwei Daten. Das aus dem Silberchlorat bestimmte Atomgewicht des Chlorsilbers giebt nach Abzug des Atomgewichts des Silbers den einen Wert; der andere folgt aus der durch die Synthese des Chlorsilbers sich ergebenden Beziehung zwischen Chlor und Silber.

Das Atomgewicht AgCl war gefunden worden

$$\mathrm{AgCl} = 143{\cdot}3940 \pm 0{\cdot}0097$$

davon $\mathrm{Ag} = 107{\cdot}9376 \pm 0{\cdot}0037$

giebt $\mathrm{Cl} = 45{\cdot}3564 \pm 0{\cdot}0106$

Der grosse w. F. im Atomgewicht AgCl macht diesen Wert ziemlich unsicher; unvergleichlich genauer wird der aus der Synthese des Chlorsilbers resultierende. Da 969·35485 Silber 1287·7420 Chlorsilber ergaben, haben sie 318·38715 Chlor aufgenommen, woraus folgt, dass 107·9376 Silber 35·4524 Chlor aufgenommen haben, welche Zahl das Atomgewicht des Chlors darstellt. Der w. F. entsteht aus der Kombination der Fehler im Atomgewicht des Silbers und dem im Verhältnis zwischen Silber und Chlor, und beläuft sich auf $\pm 0{\cdot}0040$. Aus der Kombination beider Resultate unter Berücksichtigung ihrer Gewichte (der reciproken Fehlerquadrate) folgt das endgültige Atomgewicht des Chlors

$$\mathrm{Cl} = 35{\cdot}4529 \pm 0{\cdot}0037.$$

14. Aus dem bekannten Atomgewichte des Chlors lässt sich weiter das des Kaliums bestimmen. Die Analyse des Kaliumchlorats ergab das Atomgewicht des Chlorkaliums $\mathrm{KCl} = 74{\cdot}5902 \pm 0{\cdot}0045$, davon das des Chlors $\mathrm{Cl} = 35{\cdot}4529$ subtrahiert, folgt $\mathrm{K} = 39{\cdot}1373 \pm 0{\cdot}0058$. Der wahrscheinliche Fehler ist hier einfach die Quadratwurzel aus der Summe der Quadrate beider Fehler.

Ein zweiter Wert folgt aus der Beziehung zwischen Silber und Chlorkalium, indem man vom Mittelwert $\mathrm{Ag} = 107{\cdot}9376 \pm 0{\cdot}0037$ ausgeht. Es waren in Summa 210·85508 Silber entsprechend 147·70775 Chlorkalium gefunden worden, also entsprechen 107·9376 Silber 74·5884 Chlorkalium, mit dem wahrscheinlichen Fehler $\pm 0{\cdot}0002$. Davon $\mathrm{Cl} = 35{\cdot}4529 \pm 0{\cdot}0037$ folgt $\mathrm{K} = 39{\cdot}1355 \pm 0{\cdot}0037$. Das Mittel unter Berücksichtigung beider wahrscheinlichen Fehler giebt endlich das definitive Atomgewicht des Kaliums

$$\mathrm{K} = 39{\cdot}1361 \pm 0{\cdot}0032.$$

15. Wenn wir mit dem endgültigen Atomgewicht des Silbers $\mathrm{Ag} = 107{\cdot}9376 \pm 0{\cdot}0037$ in das oben aus der Analyse des Silberbromats erhaltene Atomgewicht $\mathrm{AgBr} = 187{\cdot}8759 \pm 0{\cdot}0237$ eingehen, so folgt $\mathrm{Br} = 79{\cdot}9383 \pm 0{\cdot}0240$. Viel zuverlässiger lässt sich das Atomgewicht des Broms aus dem Verhältnis zwischen Silber und Brom im Bromsilber berechnen, welches 263·7642 : 195·4039 gefunden wurde. Daraus folgt $\mathrm{Br} = 79{\cdot}9632 \pm 0{\cdot}0033$, und das Mittel beider Werte wird das endgültige Atomgewicht

$$\mathrm{Br} = 79{\cdot}9628 \pm 0{\cdot}0032.$$

16. In derselben Weise ergiebt sich aus dem durch Zerlegung des Silberjodats erhaltenen Wert AgJ = 234·7907 ± 0·0095 ein Atomgewicht J = 126·8531 ± 0·0102. Aus dem Verhältnis zwischen Silber und Jod im Jodsilber, welches sich 672·9825 : 790·9957 ergeben hatte, folgt J = 126·8654 ± 0·0037 und als endgültiges Mittel aus beiden:

$$J = 126{\cdot}8640 \pm 0{\cdot}0035.$$

17. Die Analyse des Silbersulfats ergiebt das Atomgewicht desselben, bezogen auf Ag = 107·9376 ± 0·0037, aus dem Verhältnis Silber: Silbersulfat = 288·0000 : 416·164 zu 311·9428 ± 0·0146 und nach Abzug von Ag und 4O das des Schwefels S = 32·0676 ± 0·0151. Aus dem Verhältnis zwischen Silber und Schwefel, 754·5469 : 112·1624 (Synthesen des Silbersulfids) folgt S = 32·0622 ± 0·0044 und im Mittel aus beiden der endgültige Wert

$$S = 32{\cdot}0626 \pm 0{\cdot}0042.$$

18. **Natrium.** Die übrigen Untersuchungen, welche Stas zur Bestimmung von Atomgewichten ausgeführt hat, beziehen sich auf die Elemente Natrium, Lithium, Blei und Stickstoff. Sie lassen sich mit den eben besprochenen nicht zu einem geschlossenen Ganzen vereinigen, und müssen daher gesondert berechnet werden.

In 10 Versuchen wurde die Silbermenge bestimmt, welche zur Fällung gewogener Mengen von Chlornatrium erforderlich waren. Die Resultate sind

Chlornatrium	Silber	Atomgewicht NaCl
4·88128	9·00449	58·5123
5·32781	9·82835	58·5115
4·40382	8·12392	58·5109
4·07715	7·52144	58·5088
10·5808	19·5192	58·5089
6·79496	12·5355	58·5084
10·5249	19·4160	58·5101
13·8937	25·6305	58·5105
18·1972	33·56913	58·5110
6·3496	11·71353	58·5102
85·03122	156·86206	58·5104

Der wahrscheinliche Fehler dieser Bestimmungen ist ausserordentlich klein, er beträgt 0·0004, er steigt aber durch den Fehler 0·0037 im Silber auf ± 0·0019. Subtrahiert man Cl = 35·4529 ± 0·0037, so folgt

$$Na = 23{\cdot}0575 \pm 0{\cdot}0041$$

welcher Wert als endgültig angesehen werden kann.

19. **Lithium.** Nach gleicher Methode fand Stas folgende Beziehung zwischen Chlorlithium und Silber

Chlorlithium	Silber	Atomgewicht LiCl
7·88452	20·0335	42·4806
6·0210	15·5843	42·4831
10·96584	27·8597	42·4852
24·88136	63·4775	42·4832

Der w. F. dieser Bestimmungen ist $\pm 0·0009$, der im Atomgewicht des Silbers $\pm 0·0037$, wodurch der w. F. im Atomgewicht LiCl $\pm 0·0018$ wird; nach Subtraktion von $Cl = 35·4529 \pm 0·0037$ erhält man als endgültigen Wert

$$Li = 7·0303 \pm 0·0042.$$

20. **Stickstoff.** Die Atomgewichte von K, Na und Li sind nach einer von Penny zuerst benutzten Methode zur Grundlage von drei unabhängigen Versuchsreihen über das Atomgewicht des Stickstoffs gemacht worden, indem die Chloride dieser Metalle durch Eindampfen mit Salpetersäure in die entsprechenden Nitrate übergeführt wurden. Aus dem bekannten Atomgewicht der Chloride wurde auf diese Weise das der Nitrate ermittelt, aus welchem sich nach Abzug von Metall und Sauerstoff das des Stickstoffs ergab.

Die Umwandlung von Chlorkalium in Kaliumnitrat ergab

Chlorkalium	Kaliumnitrat	Atomgewicht KNO_3
50·7165	68·7938	101·1739
80·2610	108·8665	101·1722
72·1022	97·8050	101·1775
50·2175	68·1200	101·1790
69·8836	94·7900	101·1716
48·9274	66·3675	101·1753
14·2578	19·3415	101·1833
386·3660	524·0843	101·1751 ± 0·0010

Als das zuverlässigste Atomgewicht KCl dient bei der Berechnung das aus der Beziehung zwischen KCl und Silber unter Zugrundelegung von $Ag = 107·9376 \pm 0·0037$ erfolgende $KCl = 74·5884 \pm 0·0026$. Man erhält $KNO_3 = 101·1751 \pm 0·0040$ oder nach Reduktion auf den leeren Raum 101·1729. Subtrahiert man $K = 39·1361$ und $3O = 48·0000$, so folgt

$$N = 14·0368 \pm 0·0055.$$

21. Bei analogen Versuchen mit Chlornatrium wurde erhalten

Chlornatrium	Natriumnitrat	Atomgewicht $NaNO_3$
120·0110	174·5590	85·1054
32·4837	47·2550	85·1174
68·1295	99·1045	85·1126
47·9226	69·7075	85·1089
14·5380	21·1465	85·1079
283·0848	411·7725	85·1092 ± 0·0014

Unter Benutzung von NaCl $= 58 \cdot 5104 \pm 0 \cdot 0019$ folgt $NaNO_3 = 85 \cdot 1092 \pm 0 \cdot 0032$, und auf den leeren Raum reduziert $85 \cdot 1064 \pm 0 \cdot 0032$. Subtrahiert man Na $= 23 \cdot 0575 \pm 0 \cdot 0041$ und $3\,O = 48 \cdot 0000$, so folgt

$$N = 14 \cdot 0489 \pm 0 \cdot 0052.$$

22. Die dritte Reihe mit Lithiumsalzen gab

Chlorlithium	Lithiumnitrat	Atomgewicht $LiNO_3$
23·0260	37·43756	69·0727
30·8542	50·16835	69·0769
34·1700	55·5605	69·0778
88·0502	143·16641	69·0761 ± 0·0010

Mit Hülfe von LiCl $= 42 \cdot 4832 \pm 0 \cdot 0018$ folgt $LiNO_3 = 69 \cdot 0761 \pm 0 \cdot 0032$, woraus durch Li $= 7 \cdot 0303 \pm 0 \cdot 0042$ sich ergiebt (die Korrektion wegen der verdrängten Luft ist bereits angebracht)

$$N = 14 \cdot 0458 \pm 0 \cdot 0053.$$

23. An diese Bestimmungen schliessen sich zwei Versuchsreihen mit Silbernitrat, dessen Atomgewicht einerseits auf das enthaltene Silber, andererseits auf die zum Ausfällen erforderliche Menge Chlorkalium bezogen wurde. In der ersten Reihe, in welcher Silber in Nitrat verwandelt wurde, ergab sich

Silber	Silbernitrat	Atomgewicht $AgNO_3$
77·2684	121·6749	169·9699
99·9925	157·4770	169·9897
199·986	314·933	169·9775
299·996	472·403	169·9681
300·000	472·411	169·9697
404·997	637·713	169·9599
200·000	314·938	169·9682
136·2952	214·6462	169·9871
82·3231	129·6420	169·9796
1800·8582	2835·8381	169·9709 ± 0·0023

Mit Ag $= 107.9376 \pm 0 \cdot 0037$ folgt $AgNO_3 = 169 \cdot 9709 \pm 0 \cdot 0061$ und nach Abzug von Ag $= 107 \cdot 9376$ und $3\,O = 48 \cdot 0000$

$$N = 14 \cdot 0333 \pm 0 \cdot 0061.$$

24. Eine letzte Untersuchungsreihe über das Verhältnis zwischen Chlorkalium und Silbernitrat glaube ich verwerfen zu müssen. Die erhaltenen Zahlen schwanken etwa zehnmal mehr, als die sonstigen Bestimmungen; zudem bringt die von Stas selbst hervorgehobene hygroskopische Beschaffenheit des geschmolzenen Silbernitrats, die ein sicheres Wägen unmöglich machte, konstante Fehler hervor, die das Atomgewicht des Stickstoffs zu hoch erscheinen lassen.

Vereinigt man die erhaltenen vier Werte zu einem Mittel unter

Rücksicht auf die Gewichte, so folgt als endgültiges Atomgewicht des Stickstoffs

$$N = 14 \cdot 0410 \pm 0 \cdot 0037 .$$

Der Vergleich dieses Mittelwertes mit den einzelnen zeigt in zwei Fällen grössere, in zwei Fällen kleinere Unterschiede, als die wahrscheinlichen Fehler, so dass wiederum den Forderungen der Wahrscheinlichkeitsrechnung Genüge geschieht, und gleichzeitig die Abwesenheit konstanter Fehler erwiesen wird.

25. **Blei.** Schliesslich ist noch einer isolirten Reihe von Untersuchungen zu erwähnen, welche das Atomgewicht des Bleis zum Gegenstande haben. Es waren Umwandlungen von metallischem Blei in Bleinitrat und in Bleisulfat. Erstere gaben:

Blei	Bleinitrat	Atomgewicht Pb
103·000	164·773	206·894
140·6887	225·0674	206·882
110·2672	176·408	206·865
141·9927	227·1527	206·890
148·616	237·702	206·898
124·348	198·924	206·895
100·000	159·978	206·907
200·000	319·928	206·928
250·000	399·8975	206·945
250·000	399·914	206·928
1568·9126	2509·7366	206·919 ± 0·008

Das Atomgewicht des Bleis folgt hieraus

$$Pb = 206 \cdot 919 \pm 0 \cdot 014 .$$

Bei den Umwandlungen von Blei in das Sulfat wurde gefunden

Blei	Bleisulfat	Atomgewicht Pb
141·9925	207·9388	206·837
148·616	217·6141	206·910
100·000	146·419	206·947
200·000	292·864	206·894
250·000	366·0525	206·938
250·000	366·0575	206·929
1090·6085	1596·9459	206·911 ± 0·010

Das Resultat ist

$$Pb = 206 \cdot 911 \pm 0 \cdot 011$$

und das endgültige Mittel

$$Pb = 206 \cdot 914 \pm 0 \cdot 009 .$$

26. Die endgültigen Werte sämtlicher Atomgewichtsbestimmungen von Stas finden sich, als Grundlagen aller weiteren Rechnungen, in folgender Tabelle zusammengestellt. Sie beziehen sich, wie nochmals hervor-

gehoben sein mag, auf den willkürlich angenommenen Wert Sauerstoff = 16·000.

Silber	107·9376 ± 0·0037	Chlor	35·4529 ± 0·0037
Kalium	39·1361 ± 0·0032	Brom	79·9628 ± 0·0032
Natrium	23·0575 ± 0·0041	Jod	126·8640 ± 0·0035
Lithium	7·0303 ± 0·0042	Schwefel	32·0626 ± 0·0042
Blei	206·911 ± 0·009	Stickstoff	14·0410 ± 0·0037

§ 3. Atomgewicht des Sauerstoffs.

Gay-Lussac u. Humboldt, Journ. de Phys. 60, 129. 1805. Gilb. 20, 38. 1805. — Berzelius, Gilb. 37, 459. 1811. — Berzelius u. Dulong, Ann. ch. ph. 15, 386. 1820. — Dumas, Ann. ch. ph. (3) 8, 189. 1843. — Erdmann u. Marchand, J. pr. Ch. 26, 461. 1842.

1. Aus dem 1805 von Gay-Lussac und Humboldt festgestellten Volumverhältnis 2:1, in welchem sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser vereinigen, hat sich unter Benutzung der kurz vorher von Biot und Arago ermittelten spezifischen Gewichte dieser Gase 0·0732 und 1·1036, das Atomgewicht des Sauerstoffs berechnen lassen. Das Resultat O = 15·1, welches einige Zeit Geltung hatte, ist zu klein, da das spezifische Gewicht des Wasserstoffs fehlerhaft bestimmt war.

2. Zu einem ähnlichen Resultat gelangte Berzelius in seinen ersten „Versuchen über die bestimmten und einfachen Verhältnisse, nach welchen die Bestandteile der unorganischen Natur verbunden sind“, indem er einerseits bestimmte, dass 20 g Zink aus verdünnter Schwefelsäure 0·65, 0·62, 0·68, Mittel 65 g Wasserstoff entwickelten, während andererseits 10 g Zink stets 2·44 g Sauerstoff aufnahmen. Das hieraus zu berechnende Atomgewicht O = 15·0 ist gleichfalls zu klein, da vermutlich mit dem Wasserstoff gleichzeitig Wasserdampf entwich.

3. Im Jahre 1819 nahmen Berzelius und Dulong gemeinschaftlich die Bestimmung des Atomgewichts des Sauerstoffs wieder auf. Die Methode, deren sie sich bedienten, ist seitdem klassisch geworden; sie besteht in der Verbrennung von reinem Wasserstoff mit Hülfe von glühendem Kupferoxyd. In 3 Versuchen wurden 30·519 g Wasser gebildet und das Kupferoxyd verlor 27·129 g an Gewicht, welches dem Sauerstoff entsprach; das Atomgewicht des Sauerstoffs ergab sich zu 16·10, 15·87, 16·15, Mittel 16·01.

4. Nach demselben Prinzip, nur in weit grösserem Massstabe und weit komplizierterer Ausführung, nahm Dumas 1842 die Bestimmung wieder auf. In 19 Versuchen erhielt er 945·441 g Wasser, während das Kupferoxyd 840·161 g Sauerstoff verlor; es waren somit 105·280 g Wasserstoff oxydirt worden. Das Atomgewicht des Sauerstoffs folgt

hieraus O = 15·960, die grössten Abweichungen sind 16·025 und 15·895. Indessen lässt Dumas selbst dies Resultat nicht gelten; er bringt eine nicht näher erklärte Korrektion „für die in der Schwefelsäure [1]) enthaltene Luft“ an, durch welche der obige Wert auf O = 15·980 steigt.

Die Methode, so einfach sie erscheint, ist mannigfachen Fehlerquellen ausgesetzt. Die wichtigste ist die Schwierigkeit, jede Spur von Luft aus dem gesamten Apparat zu vertreiben, da sonst das Gewicht des Wassers zu gross, und das Atomgewicht des Sauerstoffs zu klein gefunden wird. Dumas hat sich durch die grosse Ausdehnung seiner Vorrichtungen zum Trocknen und Reinigen des Wasserstoffs diese Schwierigkeit noch wesentlich gesteigert.

Eine weitere Fehlerquelle, welche von Melsens in Dumas' Laboratorium entdeckt wurde, liegt in der Eigenschaft des reduzierten Kupfers, Wasserstoff aufzunehmen, und zwar 3 bis 20 mg auf 100 g Kupfer, je nach der Temperatur. Auch diese Ursache vermindert das Atomgewicht des Sauerstoffs.

Endlich hat Dumas, worauf Fresenius aufmerksam macht, das ins Verbrennungsrohr tretende Wasserstoffgas mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure getrocknet, das entweichende dagegen nur mit Chlorkalcium. Da nun letzteres den Gasen nicht allen Wasserdampf entzieht, so musste ein kleiner Verlust von Wasser stattfinden, der indessen nur geringfügig ist, weil der grösste Teil des Wasserstoffs oxydirt wird und nur ein geringer Anteil austritt. Das Atomgewicht O wird dadurch erhöht.

In Summa wird also mehr Tendenz zur Erniedrigung als zur Erhöhung des Resultats vorhanden sein; der kleinste Gehalt des Kupfers an Wasserstoff, den Melsens beobachtete, 3 mg auf 100 g würde dasselbe von 15·980 auf 16·001 steigern. Der erhaltene Wert 15·980 ist als eine untere Grenze anzusehen.

5. Gleichzeitig mit Dumas führten Erdmann und Marchand eine Reihe ähnlicher Versuche aus und gelangten mit einfacheren Mitteln zu genaueren Resultaten. Insbesondere machten sie bei einem Teil ihrer Versuche den Luftgehalt des Wasserstoffs dadurch unschädlich, dass sie das Gas vor dem Gebrauch über glühendes Kupfer leiteten. Jede Spur Sauerstoff geht unter diesen Umständen in Wasser über; letzteres wurde durch Trocknen des Gases entfernt. Bei 3 Versuchen ohne vorheriges Durchglühen des Wasserstoffs erhielten sie 253·115 Wasser aus 224·881 Sauerstoff; daraus folgt das Atomgewicht O = 15·93. Als sie jedoch

[1]) Es ist vermutlich die Schwefelsäure gemeint, welche zur Entwicklung des Wasserstoffs diente.



diese Vorsichtsmassregel anwendeten, gaben in 5 Versuchen 204·471 g Sauerstoff 230·022 g Wasser, und es wird daher O = 16·00. Gleichzeitig werden die Resultate viel übereinstimmender, der wahrscheinliche Fehler geht auf $^1/_3$ des früheren zurück, so dass unzweifelhaft die zweite Versuchsreihe und ihr Ergebnis O = 16·00 das grössere Vertrauen verdient. Da diese Zahlen bis jetzt die zuverlässigsten zu sein scheinen, so gebe ich sie in extenso wieder:

Gewichtsverlust des Kupferoxyds	Wasser	Wasserstoff	Atomgewicht O
31·461	35·401	3·940	15·970
37·034	41·664	4·630	15·997
39·195	44·089	4·894	16·018
47·321	53·232	5·911	16·011
49·460	55·636	6·176	16.014
204·471	230·022	25·551	16·005 ± 0·006

6. Eine andere Zahl ergiebt sich aus Regnaults Bestimmungen des spezifischen Gewichts von Sauerstoff und Wasserstoff unter der Voraussetzung, dass die Gase sich genau im Volumverhältnis 1:2 verbinden. Diese Voraussetzung ist mit genügender Exaktheit bisher nicht geprüft worden; da aus den Abweichungen der Gase vom Boyleschen Gesetz (vgl. Kap. 3) hervorgeht, dass in aller Strenge dies Verhältnis bestimmt nicht stattfindet, so ist schon die Basis dieser Rechnungsweise nicht sicher. Die Zahlen von Regnault geben die spezifischen Gewichte 1·10563 und 0·06926 und damit das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 15·964. Die möglichen Versuchsfehler liegen hier so, dass jedenfalls nur ein zu kleiner Wert gefunden werden kann, denn da der Wasserstoff das leichteste Gas ist, so muss jede Verunreinigung, die sich vollständig ja nicht vermeiden lässt, das spezifische Gewicht erheblich vergrössern. Ein Zehntausendstel des Volums Luft erhöht das spezifische Gewicht um 1·5 Tausendstel seines Wertes und das Atomgewicht des Sauerstoffs um das gleiche. Dass aber bei einem so energisch diffundierenden Gase, wie Wasserstoff, die Herstellung und Trocknung grösserer Mengen mit weniger als einem Hundertstel Volumprozent fremder Gase möglich ist, muss selbst einem Experimentator wie Regnault gegenüber bezweifelt werden und ist von ihm auch nie prätendiert worden.

7. Während also die Kritik aller bisher gegebenen Daten auf Werte führt, welche jedenfalls über 15·96 und wahrscheinlich um 16·00 liegen, lässt sich aus den Atomgewichtsbestimmungen von Stas ein Wert ableiten, welcher sich ganz erheblich davon entfernt. Stas ermittelte das zur gegenseitigen Ausfällung erforderliche Verhältnis zwischen Silber und Chlorammonium zu 100:49·5973, woraus auf Grundlage von Ag =

107·9376 das Atomgewicht $NH_4Cl = 53·5342$ folgt. Substrahiert man davon $N = 14·0410$ und $Cl = 35·4529$, so bleibt $4H = 4·0403$, also wenn $O = 16$ gesetzt wird, $H = 1·0101$, oder wenn $H = 1·0000$ angenommen wird, $O = 15·840$. Die Zahl ist unzweifelhaft zu klein. Es ist wahrscheinlich, dass sie mit einem konstanten Fehler behaftet ist, der das Atomgewicht des Chlorammoniums zu hoch hat erscheinen lassen und sich mit dreizehnfachem Einfluss beim Wasserstoff geltend macht. Stas selbst hat seine Bestimmungen nicht in dieser Richtung verwertet; er äussert nur gelegentlich, dass er geneigt sei zu glauben, das Atomgewicht des Sauerstoffs übersteige nicht den Wert 15·96, dass er aber genauere Versuche darüber für notwendig halte. Letzterer Überzeugung bin ich gleichfalls, doch sei es mir gestattet, bei aller Hochachtung, die Stas als erster Autorität auf dem Gebiete der Atomgewichtsbestimmungen gebührt, den aus der zweiten Versuchsreihe von Erdmann und Marchand folgenden Wert 16·00 für den wahrscheinlichsten zu halten, den ich allen folgenden Rechnungen in diesem Buche zu grunde legen werde.

§ 4. Aluminium.

Berzelius, Gilb. 40, 260. 1812. — Tissier, C. rend. 46, 1105. 1858. J. pr. Ch. 74, 437. 1858. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 151. 1859. — Isnard, C. rend. 66, 508. 1868. — Terreil, Bull. Soc. chim. 31, 153. 1879. — Mallet, Phil. trans. 1880, 1003. — Baubigny, C. rend. 97, 1369. 1883.

1. Das Atomgewicht des Aluminiums wurde von Berzelius 1812 annähernd richtig bestimmt, indem er durch Weissglühen aus 10 g Aluminiumsulfat 2·9934 Thonerde erhielt, woraus $Al = 27·32$ folgt. Mit diesem einzigen Datum begnügte man sich bis 1858, also 46 Jahre lang.

2. Durch die inzwischen entwickelte industrielle Darstellung des Aluminiums gelangte Tissier zu einem Material, welches frei von Eisen und Silicium war, und nur Spuren von Natrium (0·135 %) enthielt. Aus 1·935 g dieses Metalls wurden 3·645 Thonerde gewonnen, woraus $Al = 27·18$ folgt. Es ist zu bedauern, dass der Verfasser die Versuche nicht vervielfältigt hat; auch hilft diesem Mangel die spätere Angabe von Isnard, dass 9 g Aluminium ihm stets genau 17 g Thonerde gaben, woraus $Al = 27·00$ folgen würde, nicht ab, da bei dem gänzlichen Mangel experimenteller Einzelheiten kein Urteil über die Zuverlässigkeit dieser Zahl möglich ist.

3. Auch nicht ohne Reserve lassen sich die Bestimmungen von Dumas benutzen, welcher den Chlorgehalt des Aluminiumchlorids mit Hülfe einer titrierten Silberlösung bestimmte. In 7 Versuchen wurden auf 21·9621 g 53·1140 g Silber verbraucht, woraus $Al = 27·55 \pm 0·04$ folgt. Wie bei allen leichtflüchtigen Chloriden, die sich mit Wasser zersetzen,

ist eine Tendenz zur Erhöhung des Atomgewichts durch Chlorverlust und Sauerstoffaufnahme vorhanden und die erhaltene Zahl kann nur als oberer Grenzwert angesehn werden.

4. Eine einzelne Bestimmung von Terreil, bei welcher aus 0·410 g Aluminium 508·2 Cc = 0·0455 g Wasserstoff erhalten wurde, gibt Al = 27·03.

5. Die endgültige Feststellung des Atomgewichts Al verdanken wir einer ausgedehnten Arbeit von W. Mallet, deren Hauptresultate ich nachstehend wiedergebe. Ich entnehme die Daten dem Werk von Clarke[1]), da mir das Original nicht zu Gebote steht.

In 10 Versuchen wurde Ammoniakalaun durch Glühen in Thonerde übergeführt. Da die Formel des Alauns $Al(NH_4)S_2O_8 + 12H_2O$ ist, so influieren auf die Bestimmung die Atomgewichte des Sauerstoffs, Schwefels und Stickstoffs, von denen das erste um $^1/_4$ % unsicher ist. Ausserdem leiden die Versuche unter der Schwierigkeit vollständiger Trocknung ohne Verlust von Krystallwasser. Es wurden in Summa 92·7507 g Alaun verbraucht und 10·4601 Thonerde erhalten, woraus Al = 27·1201. Die Unsicherheit dieses Datums beträgt wegen unserer Unkenntnis über das wahre Atomgewicht des Sauerstoffs viel mehr, als der wahrscheinliche Fehler der Bestimmungen selbst.

Eine zweite Reihe von Bestimmungen wurde mit reinem, bei 263°3 bei 747 mm siedenden Aluminiumbromid gemacht, indem eine wässerige Lösung des letzteren mit Silberlösung von bekanntem Gehalt ausgefällt wurde. Es wurden 11 Versuche in drei Serien ausgeführt, deren Summe 89·5621 Silber auf 73·8474 Aluminiumbromid ergiebt. Unter Zugrundelegung von Ag = 107·9376 und Br = 79·9628 folgt Al = 27·108.

Ferner mass Mallet das Volum des Wasserstoffs, welches sich aus gegebenen Quantitäten Aluminium unter der Einwirkung konzentrierter reiner Natronlauge entwickelte. Da er die erhaltenen Volume nach Regnaults spezifischem Gewicht des Wasserstoffs auf Gewichte umgerechnet hat, müssen wir die erhaltenen Werte auf 1·0023 als Atomgewicht des Wasserstoffs beziehen. Sechs Versuche gaben aus 3·3520 g Aluminium 0·37232 g Wasserstoff, woraus Al = 27·043 folgt.

Endlich wurde der Wasserstoff, welchen Aluminium aus Natronlauge entwickelte, durch Kupferoxyd verbrannt und das Gewicht des gebildeten Wassers bestimmt. Um den Fehler, welchen die Okklusion von Wasserstoff durch das Kupfer mit sich bringt, unschädlich zu machen, oxydierte Mallet am Schluss des Versuchs letzteres durch reinen Sauerstoff und

---

[1]) Const. of Nat. V, 158. 1882.

sammelte das dabei gebildete kleine Wasserquantum gleichfalls auf. In 3 Versuchen wurden aus 10·3691 Aluminium 10·3515 Wasser erhalten. Es folgt hieraus Al = 27·047.[1])

Einen Mittelwert unter Berücksichtigung der Gewichte zu ziehen, wäre hier nicht ausführbar, da in der ersten, dritten und vierten Reihe das unsicher bekannte Atomgewicht des Wasserstoffs (für O = 16·000) eine Rolle spielt. Ich begnüge mich daher mit einem einfachen arithmetischen Mittel aller 4 Reihen, welches das endgültige Atomgewicht

Al = 27·080

ergiebt. Aluminium gehört somit auch zu den Elementen, deren Atomgewicht sehr nahe ein Multiplum von dem des Wasserstoffs ist.

In neuester Zeit ist das Atomgewicht des Aluminiums von Baubigny nach der von ihm mehrfach angewendeten Methode der Kalcination des Sulfats bestimmt worden. Zwei Versuche mit 3·6745 und 2·539 Sulfat gaben 1·0965 und 0·7572 Thonerde, woraus Al = 27·09 und 27·06, im Mittel 27·08 folgt. Die Übereinstimmung mit dem von Mallet erhaltenen Wert ist vollkommen.

§ 5. Antimon.

Berzelius, Schweigg. 6, 149. 1812; ib. 22, 68. 1818. — Schneider, Pogg. 97, 483; ib. 98, 293. 1856. — H. Rose, Pogg. 98, 455. 1856; ib. 3, 441. 1825. — Dexter, Pogg. 100, 563. 1857. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 175. 1859. — Kessler, Pogg. 113, 134. 1860; ib. 95, 204. 1855. — Schneider, J. pr. Ch. (2) 22, 131. 1880. — J. P. Cooke, Proc. Americ. Acad. v. 13 cit. aus Clarke, Const. of Nat. V, 195; Sill. May 1880; B. B. 13, 951. 1880. — F. Pfeifer, L. A. 209, 174. 1881. — J. Bongartz, Berl. Ber. 16, 1942. 1883.

1. Das Atomgewicht des Antimons war bis zum Jahre 1856 nur ungenau bekannt. In seinen früheren Versuchen hatte Berzelius bei der Oxydation von 100 Teilen metallischen Antimons durch Salpetersäure 125·8, 126·0, 127·5, 127·8, M. 126·8 Sb_2O_4 erhalten, woraus die nahezu richtige Zahl 119·4 folgen würde; spätere Versuche gaben ihm aber stets kleinere Zahlen, im Mittel 124·8 % Sb_2O_4, aus denen Sb = 129·0 folgt. Er nahm diese Zahl an, obwohl die Synthese des Schwefelantimons ihm 57·3 Schwefel auf 100 Antimon gegeben hatte, und somit seine früher erhaltenen Zahlen bestätigte, da das entsprechende Atomgewicht Sb = 119·2 wird.

2. Durch Schneider wurden 1856 Zweifel an der Richtigkeit des Atomgewichts 129 erhoben. Die Reduktion des natürlichen Antimon-

---

[1]) Die vortreffliche Übereinstimmung dieser Zahl mit der vorigen spricht gleichfalls dafür, dass die Annahme O = 16·00 und H = 1, unter welcher die Rechnungen geführt wurden, wahrscheinlicher ist, als O = 15·96.



glanzes von Arnsberg, welcher an Verunreinigungen nur geringe Spuren von Quarz enthielt, gab nach Berücksichtigung sowohl der geringen Schwefelmengen, welche nach Beendigung des Prozesses noch beim reduzierten Antimon blieben, wie auch der Spuren von Antimon, welche sich mit dem Wasserstoffstrom verflüchtigt hatten, in 8 Versuchen auf 48·37725 g Antimonsulfid 13·79465 Schwefel. Das Atomgewicht des Antimons folgt hieraus zu Sb = 120·57. Das Vertrauen, welches diese Arbeit durch die Sorgsamkeit der Ausführung zu verdienen schien, wurde noch gesteigert durch die übereinstimmenden Resultate einiger älteren und neueren Analysen der Antimonchloride von Rose, welche auf 120·2, 121·1 und 120·6 führten; um so überraschender wirkte das um fast 2% abweichende Resultat einer gleichzeitig publizierten Arbeit.

3. W. P. Dexter hatte zur alten Methode von Berzelius, Oxydation des metallischen Antimons mit Salpetersäure, zurückgegriffen und in 11 Versuchen, deren Resultate um höchstens $\frac{1}{1000}$ vom Mittel abwichen, aus 23·15395 g Antimon 29·2105 g Oxydationsprodukt erhalten. Das Atomgewicht wird unter der Voraussetzung, dass sich Sb_2O_4 gebildet hat, Sb = 122·33 erhalten; die Voraussetzung selbst aber ist unbewiesen geblieben. Eine ganz geringe Dissociation des Oxydes bei der hohen Glühtemperatur erhöht das Atomgewicht ganz beträchtlich.

4. Es waren somit neue Versuche zur Entscheidung der Frage erforderlich, die auch nicht lange auf sich warten liessen. Dumas publizierte 1859 seine Analysen des Antimonchlorürs, die er nach der Methode von Pelouze durch Titrieren des Chlors mit Silberlösung ausgeführt hatte. In 7 Versuchen mit Material von verschiedener Herkunft (teils selbst dargestellt, teils aus käuflicher Substanz durch fraktionierte Destillation gewonnen) verbrauchte er auf 29·257 g $SbCl_3$ 41·472 g Silber, woraus Sb = 122·08 im Mittel folgt, während die Einzelbestimmungen von 121·64 bis 122·34 schwanken. Da, wie wiederholt hervorgehoben, die aus leicht durch Wasser zersetzbaren Chloriden nach dieser Methode erhaltenen Atomgewichte stets Maxima sind, so liegt in diesen Versuchen eigentlich schon ein Beweis gegen die Richtigkeit der noch höheren Zahl von Dexter.

5. Aus einer Reihe von massanalytischen Versuchen, die ohne besondere Vorsichtsmassregeln ausgeführt wurden, glaubte kurz darauf F. Kessler eine Bestätigung des von Dexter erhaltenen Wertes erlangen zu können. Es waren in 6 Versuchen 8·0847 g Antimonoxyd aufgelöst, und durch gewogene, nicht ganz zureichende Mengen von Kaliumchlorat oxydiert worden; die Oxydation wurde dann durch Kaliumdichromat beendigt. Berechnet man letzteres auch auf chlorsaures Kali, so entsprechen

den obigen 8·0847 g Antimonoxyd 2·2605 Kaliumchlorat, woraus Sb = 122·14 folgt, mit den Grenzen 121·67 bis 122·67. Eine zweite Reihe, bei der vom metallischen Antimon ausgegangen wurde, gab 122·17 bis 122·60, im Mittel 122·33. Trotz der offenbaren Unzulänglichkeit dieser Bestimmungen glaubte Kessler auf Grundlage derselben die Arbeit von Schneider verurteilen zu können, indem er die Abweichung einem Gehalt von Kalkspath in dem von letzterem benutzten Arnsberger Antimonglanz zuschrieb.

6. Die Unhaltbarkeit dieser Kritik wurde von Schneider durch eine Analyse desselben Antimonglanzes erwiesen, welche an Verunreinigungen nur 0·108 % Quarz, 0·048 % Kalkspath und 0·033 % Schwefeleisen ergab. Drei erneute Bestimmungen, die mit aller erdenklichen Sorgfalt nach der früheren Methode ausgeführt wurden, ergaben

Antimon	Schwefel	Atomgewicht Sb
1·49916	0·59890	120·38
2·99091	1·19415	120·45
5·85754	2·33959	120·41
10·34761	4·13264	120·42

Der Mittelwert, 120·42, stimmt auf das beste mit dem früheren 120·57.

7. Eine endgültige Bestätigung der Zahl 120 wurde endlich in jüngster Zeit durch eine ausgedehnte Arbeit[1]) von J. R. Cooke erbracht.

Cooke begann mit Synthesen des Antimonsulfids, indem er bestimmte Quantitäten Antimon zu Chlorür löste, sie in Gegenwart von Weinsäure (um eine Fällung von Oxychlorür zu vermeiden) mit Schwefelwasserstofflösung fällte und nach dem Auswaschen das Schwefelantimon durch Erhitzen auf 210° in die schwarze Modifikation überführte. Nach Anbringung aller Korrektionen gaben 11 Versuche im Mittel das Atomgewicht Sb = 120·53, identisch mit Schneiders Zahlen.

Eine zweite Reihe von Bestimmungen wurde gemacht, indem Lösungen von sorgfältigst dargestelltem Antimonchlorür mit Silberlösung gefällt wurden; das Chlorsilber wurde gesammelt und gewogen. Im Mittel von 17 Versuchen gaben 53·066 Antimonchlorür 100 Chlorsilber, woraus Sb = 123·36. Der Unterschied ist enorm; Cooke erkannte als seine Ursache einen nicht wegzuschaffenden Sauerstoffgehalt des Antimonchlorürs.

Entsprechende Versuche mit Antimonbromür gaben bessere Resultate. Es wurden 15 Bestimmungen ausgeführt, bei denen 27·0986 $SbBr_3$ 42·4549 AgBr gaben; es folgt Sb = 119·918.

---

[1]) Da mir das Original nicht vorliegt, referiere ich nach Clarke, Const. of Nat. V, 195.

Analoge Bestimmungen mit Antimonjodür, 7 an der Zahl, führen aus dem Verhältnis von 10·9749 SbJ_3 zu 15·4357 AgJ zu dem Atomgewicht 120·295.

Endlich analysierte Cooke Antimonbromür nach der Methode von Pelouze durch Titrieren mit Silberlösung. In 5 Versuchen entsprachen sich 13·2659 g $SbBr_3$ und 11·9391 Ag, woraus Sb = 119·997 folgt. Alle diese Daten bestätigen Schneiders Zahlen und führen zu folgendem Mittel

Schneiders sämtliche Analysen des Sb_2S_3 geben	120·535 ± 0·051
Cookes Synthesen von Sb_2S_3	120·535 ± 0·011
Cookes Analysen von $SbBr_3$	119·918 ± 0·010
Cookes Analysen von SbJ_3	120·295 ± 0·031
Cookes Fällungen von $SbBr_3$	119·997 ± 0·014

Wie man sieht, differieren die einzelnen Werte viel mehr, als die w. F. gestatten; es sind somit noch konstante Fehler vorhanden. Ein Mittelwert nach Massgabe der Gewichte hat daher keine Bedeutung.

Die Richtigkeit von Schneiders Zahl ist späterhin noch mehrfach bestätigt worden. So erhielt Pfeifer bei der gleichzeitigen Elektrolyse von Silber- und Antimonlösungen das Atomgewicht Sb = 120·6 bis 121·4; wenn die Zahlen auch nicht dazu dienen können, das Atomgewicht genauer festzustellen, als durch Schneider und Cooke geschehen ist, so zeigen sie doch jedenfalls die Unrichtigkeit des höheren Wertes. Ferner hat in neuester Zeit J. Bongartz durch Zersetzung von Antimonsulfid durch Salzsäure und Oxydation des Schwefelwasserstoffs mit ammoniakalischem Wasserstoffhyperoxyd nach einer von Classen angegebenen Methode einen ganz ähnlichen Wert erhalten. Um von möglichst wohldefiniertem Material auszugehen, wog Bongartz metallisches Antimon, löste dasselbe in Schwefelkalium, fällte das Sulfid mit Schwefelsäure und wusch es vollständig aus. Die durch Zersetzung mit Salzsäure und Oxydation des Schwefelwasserstoffs erhaltene Schwefelsäure wurde als Baryumsulfat gewogen. In 12 Versuchen entsprachen sich 10·8231 Antimon und 31·4202 Baryumsulfat, woraus Sb = 120·44 zwischen 120·2 und 120·5 folgt. Nimmt man aus den Zahlen von Schneider, Cooke und Bongartz das Mittel, so folgt als endgültiger Wert für das Atomgewicht des Antimons Sb = 120·29 mit einer Sicherheit von etwa 0·1 Einheiten.

§ 6. Arsen.

Berzelius, Gilb. 8, 204. 1811; Schweigg. 21, 328. 1817; ib. 23, 172. 1818. — Thomson, Schweigg. 17, 421. 1816. — Pelouze, C. rend. 20, 1047. 1845. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 174. 1859. — W. Wallace, Phil. Mag. (4) 18, 279; J. pr. Ch. 79, 380. 1860. — F. Kessler, Pogg. 113, 140. 1861.

1. Mit dem Atomgewichte des Arsens hatte Berzelius sich viel Mühe gegeben, ohne doch zu befriedigenden Resultaten zu gelangen. Durch Oxydation von Arsen zu Arsensäure und Eindampfen der Lösung mit überschüssigem gewogenem Bleioxyd hatte er As = 80·2, durch die Synthese des Bleiarsenits As = 69·69 und 70·08, und durch die Analyse desselben 70·13 erlangt. Alle diese Methoden wurden als ungenügend verworfen und eine neue, sinnreich ausgedachte, benutzt. Wenn man Arsentrioxyd mit Schwefel erhitzt, so entweicht Schwefeldioxyd und es hinterbleibt Arsensulfid neben dem überschüssigen Schwefel: $2As_2O_3 + 9S = 2As_2S_3 + 3SO_2$. Die Resultate der angestellten drei Versuche wichen ziemlich stark von einander ab; der letzte, welchen Berzelius als endgültig betrachtet, gab 1·069 SO_2 auf 2·203 As_2O_3, woraus As = 75·01 folgt. Dieser Wert ist sehr genau, doch ist dies Zufall, denn ein gleichzeitig mitgeteilter Versuch, bei dem 1 g Arsentrioxid 1·245 Sulfid gab, führt zu As = 74·3.

Eine Bestimmung von Th. Thomson, welcher aus 100 Gran Arsen 152·4 Arsensäure erhielt, mag hier eine Stelle finden, weil sie etwas richtiger ist, als sonst seine Atomgewichtsbestimmungen. Sie giebt As = 76·35.

2. Die merkwürdige Geschicklichkeit, welche Berzelius häufig bei der Auswahl der wahrscheinlichsten Werte zeigte, erhellt aus dem Ergebnis der späteren Atomgewichtsbestimmungen. Pelouze titrierte den Chlorgehalt des Arsenchlorürs und fand, dass 1349·01 Silber und 2267·5, 2266·7, 2267·0, M. 2267·1 $AsCl_3$ einander entsprachen. Dumas machte 1859 vier neue Bestimmungen und fand 39·597 Silber gegen 22·173 Arsenchlorür, woraus As 74·97. Die beiden Reihen lassen sich nicht gleichartig berechnen, da Pelouze nur die Verhältnisse mitteilt; kombiniert man die Resultate beider Forscher, indem man denselben Gewichte proportional der Anzahl der Versuche zuschreibt, so folgt As = 75·00 ± 0·01.

3. Obwohl in der Folge noch einige Arbeiten über das Atomgewicht des Arsens erschienen, haben wir zunächst keinen Grund, das obige Resultat zu ändern. Drei Titrationen von Arsenbromür mit Silber, welche Wallace ursprünglich zur Bestimmung des Atomgewichts von Brom ausführte, können, da das letztere gegenwärtig sehr genau bekannt ist, umgekehrt für Arsen verwertet werden.

Es wurden auf 17·8594 g Arsenbromür 18·410 g Silber verbraucht, woraus As = 74·26 folgt. Dass die starke Abweichung von Pelouze und Dumas von dem gewöhnlichen Fehler der Pelouzeschen Methode bei letzteren herrührt, ist in diesem Falle wenig wahrscheinlich, da die Zahlen

der letzteren so gut untereinander stimmen; es ist also eher irgend ein Fehler bei Wallace zu vermuten.

Eine Arbeit von Kessler, welcher mit Hülfe seiner volumetrischen Methode die Relation zwischen Arsentrioxyd und Kaliumdichromat, sowie die zwischen Kaliumdichromat und Kaliumchlorat feststellte, ist im Prinzip vortrefflich erdacht, in der Ausführung dagegen weniger gelungen.[1]) Es wurde festgestellt, dass 9·4775 As_2O_3 durch 9·3875 $K_2Cr_2O_7$ oxydiert werden konnten, und dass in bezug auf oxydierende Wirkung 99·04 $K_2Cr_2O_7$ und 41·171 $KClO_3$ äquivalent waren. Daraus folgt As = 75·23. Wir haben keinen Grund, diese Arbeit für genauer zu halten, als die von Pelouze und von Dumas, und nehmen daher als endgültigen Wert an

$$As = 75{\cdot}00 \pm 0{\cdot}01.$$

§ 7. Baryum.

Berzelius, Gilb. 7, 267 u. 287. 1811; Schweigg. 23, 117. 1818. — Turner, Phil. trans. 1829; L. A. 13, 22. 1835. — Pelouze, C. rend. 20, 1047. 1845; L. A. 56, 204. — Marignac, L. A. 68, 212; Arch. ph. nat. 9, 267. 1848. — Struve, L. A. 80, 204. 1851. — Andrews, J. pr. Ch. 57, 377. 1852. — Marignac, L. A. 106, 165; Arch. ph. nat. 1, 209. 1858. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 137. 1859.

1. Die ersten Atomgewichtsbestimmungen für Baryum führte Berzelius durch die Analyse des Karbonats aus, indem er einerseits die erhaltene Sulfatmenge, andererseits die ausgetriebene Kohlensäure bestimmte. Die Resultate sind Ba = 134·2 und 143·3. Ferner gaben 10·56 Chlorbaryum 14·55 Chlorsilber, voraus Ba = 136·8, fast vollkommen genau, sich ergiebt. Später wiederholte Berzelius die Bestimmung nach der letzten Methode, welche ihm in zwei Versuchen auf 10 g $BaCl_2$ 13·806 und 13·808 AgCl gab, woraus identisch mit dem früheren Wert Ba = 136·8 folgt. Die Ergebnisse einer anderen Methode, Umwandlung des Chlorids in das Sulfat, deren Unzweckmässigkeit schon oben (S. 23) charakterisiert wurde, sind viel weniger genau; 10 g $BaCl_2$ gaben 11·217 und 11·218 $BaSO_4$, woraus Ba = 135·7 folgt.

2. Unter den Bestimmungen, welche 1829 im Auftrage der British Association von Turner zur Entscheidung der Frage ausgeführt wurden, ob die von Thomson in England eingeführten ganzzahligen Atomgewichte oder die von Berzelius der Wahrheit näher kommen, befinden sich auch 5 Umwandlungen von $BaCl_2$ in AgCl. Es wurden auf 100 $BaCl_2$ 137·45,

[1]) Das Ende der Reaktion wurde ermittelt, indem zuerst $K_2Cr_2O_7$ im Überschuss, sodann $FeCl_2$-lösung im Überschuss, und endlich wieder $K_2Cr_2O_7$-lösung zugesetzt wurde, bis ein herausgenommener Tropfen nicht mehr mit Ferridcyankalium reagierte.

137·54, 137·70, 137·62, 137·64, Mittel 137·61 AgCl erhalten, woraus Ba = 137·13 folgt. Thomson hatte Ba = 140 gesetzt.

3. Pelouze bestimmte die Silbermenge, welche zur Ausfällung des Chlors aus gewogenen Mengen Chlorbaryum erforderlich ist. Die Methode ist später von Marignac und Dumas gleichfalls benutzt worden. Da die Versuchsfehler wahrscheinlich bei den drei Autoren nicht sehr verschieden sind, will ich alle Daten summieren, um den entsprechenden Mittelwert zu ziehen.

			Chlorbaryum	Silber	Atomgewicht Ba
Pelouze	3	Versuche	12·545	13·006	137·32
Marignac	6	„ 1848	37·2265	38·6300	137·12
„	4	„ 1858	12·7807	13·2610	137·16
Dumas	16	„	61·6407	63·9964	137·02
			124·1929	128·8934	137·037

Der Mittelwert Ba = 137·04 hat den Anspruch auf die höchste Wahrscheinlichkeit, da die bei der Methode von Pelouze leicht auftretenden Fehler hier nicht zu befürchten sind.

4. Ausser den erwähnten Daten besitzen wir noch mehrere von geringerer Zuverlässigkeit. Struve hat Chlorbaryum in das Sulfat verwandelt. Die Untersuchung ist merkwürdig wegen der grossen Genauigkeit, die trotz der unzweckmässigen Methode erlangt wurde. 100 Teile Chlorbaryum gaben 112·0912 und 112·0964 $BaSO_4$, woraus im Mittel Ba = 137·08, fast identisch mit dem obigen Mittelwert folgt.

Eine Angabe von Andrews, wonach Ba = 137·578 gefunden wurde, braucht nur erwähnt zu werden.

Endlich hat Marignac ausser den oben angeführten Versuchen noch solche mit krystallisiertem Chlorbaryum ($BaCl_2 + 2H_2O$) ausgeführt, welche Ba = 137·28 ergeben. Spätere Umwandlungen von krystallisiertem Chlorbaryum in Sulfat ergeben 136·97, welche beide Zahlen das obige Resultat bestätigen. Wir behalten daher dasselbe bei, und setzen in der Folge Ba = 137·04.

§ 8. Beryllium.

Berzelius, Schweigg. 15, 296. 1815; Pogg. 8, 187. 1826. — **Awdejew**, Pogg. 56, 111. 1842. — **Weeren**, Pogg. 92, 124. 1854. — **Debray**, A. ch. ph. (3) 44, 37. 1855. — **G. Klatzo**, J. pr. Ch. 106, 235. 1869. — **Nilson u. Pettersson**, C. rend. 91, 168. 1880.

1. Die Chemiker sind gegenwärtig geteilter Ansicht, ob sie der Beryllerde die Formel BeO oder Be_2O_3 zuschreiben sollen. Aus Gründen, die ich weiter unten entwickeln werde, ziehe ich die Formel BeO vor, und führe demgemäs die nachfolgenden Rechnungen.

Berzelius analysierte 1815 das Chlorberyllium und das Berylliumsulfat. Eine unbestimmte Menge des ersteren gab ihm 0·626 Beryllerde und 3·392 Chlorsilber, woraus Be = 10·48, letzteres gab 0·553 Beryllerde und 5·00 Baryumsulfat, woraus Be = 10·86.

2. Awdejew, Weeren und Klatzo analysierten sämtlich das Berylliumsulfat, indem sie die Schwefelsäure durch Chlorbaryum fällten und im Filtrat die Beryllerde bestimmten. Ich vereinige in folgender Tabelle die Resultate von Weeren und Klatzo, welche die direkt gefundenen Zahlen angeben; Awdejew teilt nur die Verhältnisse $SO_3 : BeO$ mit, aus denen Be = 9·293 folgt

	Baryumsulfat	Beryllerde	Atomgewicht Be
Weeren 4 Versuche	13·1874	1·4273	9·229
Klatzo 5 „	12·2905	1·3307	9·237
	25·4779	2·7580	9·233

Der Mittelwert ist Be = 9·233.

3. Debray fand bei der Analyse des oxalsauren Beryllerde-Ammoniaks, $Be(NH_4)_2C_4O_8$ in 3 Versuchen 11·433 % BeO und 79·423 % CO_2, woraus Be = 9·336, ziemlich nahe dem obigen Wert.

4. Endlich besitzen wir aus jüngster Zeit von Nilson und Petterson 4 Analysen des Berylliumsulfats, $BeSO_4 + 4H_2O$, welches durch heftiges Weissglühen in Beryllerde verwandelt wurde. Es gaben 13·7269 g $BeSO_4 + 4H_2O$ 1·9449 g BeO, woraus Be = 9·102. Da das Baryumsulfat die Eigenschaft hat, ansehnliche Mengen gelöster Stoffe mitzureissen, von denen es kaum befreit werden kann, so lässt sich annehmen, dass die Versuche von Weeren und Klatzo zu hohe Zahlen gegeben haben; wir wollen fernerhin den Wert von Nilson und Petterson benutzen:

Be = 9·102.

§ 9. Blei.

Berzelius, Gilb. 37, 254 u. 329. 1811; ib. 38, 166. 1811; Schweigg. 23, 107. 1818; Pogg. 19, 314. 1830. — Turner, Phil. trans. 1833, 525; L. A. 13, 15. 1835. — Marignac, J. pr. Ch. 74, 216. 1858 aus Bibl. univ. 1858. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 194. 1859. — Stas, Unters. 324. 1867.

1. Die „Versuche, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandteile der unorganischen Natur miteinander verbunden sind", durch welche Berzelius den Grund zur exakten Bestimmung der Atomgewichte legte, beginnen mit der Ermittelung des Atomgewichtes des Bleis, welches sich dabei zu 209 ergab. Als der Versuch mit vermehrter Sorgfalt wiederholt wurde, ergab sich der ziemlich richtige Wert 207·8. Noch näher an die Wahrheit trifft eine gleichzeitige Analyse des Bleichlorids, welche 103·2 % AgCl und somit Pb = 207·0 lieferte. In der Folge kam Berzelius noch mehrfach auf das Atomgewicht

des Bleis zurück, indem er die umgekehrte Methode, Reduktion des Bleioxyds durch Wasserstoff, benutzte. Auf diese Weise erhielt er 1818 aus 43·9650 PbO 40·8125 Metall, woraus Pb = 207·14, und 1830 aus 73·1030 PbO 66·0035 Blei, woraus Pb = 207·09.

2. Die Untersuchungen von Turner sind nach mehreren Methoden ausgeführt worden. Die Umwandlung von Blei in das Sulfat gab Pb = 207·02 (2 brauchbare Versuche), die von Bleioxyd in das Sulfat Pb = 206·89, die Analyse des Chlorbleis 207·16.

3. Von Marignac und Dumas sind Bestimmungen nach der Methode von Pelouze vorhanden. Der erstere stellte in 4 Versuchen fest, dass 19·9955 $PbCl_2$ 15·5340 Silber erforderten, woraus Pb = 206·97 folgt; Dumas erhielt in 5 Versuchen das Verhältnis 77·973 zu 60·470 und somit Pb = 207·46. Da das Atomgewicht des Bleis von Stas mit grosser Zuverlässigkeit zu 206·91 bestimmt worden ist, so ist die Zahl von Dumas wieder ein Beweis dafür, dass dieser Forscher die Atomgewichte meist etwas zu hoch bestimmt hat.

4. Stas' Untersuchungen sind bereits oben mitgeteilt worden; es genügt somit, hier das Resultat noch einmal zu verzeichnen:

$$Pb = 206{\cdot}911 \pm 0{\cdot}009\,.$$

§ 10. Bor.

Berzelius, Schweigg. 23, 160. 1818; Pogg. 2, 129. 1824. — Laurent, C. rend. 29, 5; J. pr. Ch. 47, 415. 1849. — Deville, A. ch. ph. (3) 55, 181. 1859.

1. Die Bestimmung dieses Atomgewichts hat grosse Schwierigkeiten gemacht, die bis jetzt noch nicht überwunden sind. Zuerst versuchte Berzelius es mit dem Wassergehalt der krystallisierten Borsäure, den er durch Glühen mit Bleioxyd zu 44 % bestimmte, es folgt daraus B = 10·36 Eine Analyse von Ammoniumborat gab 37·95 % Borsäure und 30·32 % Ammoniak, somit B = 10·66.

Später versuchte es Berzelius mit dem krystallisierten Borax, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, dessen Wassergehalt er in 3 vollständig übereinstimmenden Versuchen gleich 47·1 % fand. Zwar behauptet Laurent, einen höheren Wassergehalt, 47·15 bis 47·20 gefunden zu haben, indessen ist mit gutem Grunde die Angabe von Berzelius vorzuziehen. Es folgt aus derselben B = 11·01.

2. Einige Analysen des Borchlorids und Borbromids, welche Deville ausgeführt hat und Dumas mitteilt, geben Atomgewichte zwischen 11·00 und 11·59, haben also kein Stimmrecht. Da weitere Versuche nicht vorhanden sind, so müssen wir bei der Zahl von Berzelius bleiben B = 11·01.

§ 11. Brom.

Balard, A. ch. ph. 32, 337. 1826. — **Liebig**, Schweigg. 48, 108. 1826. — **Berzelius**, Pogg. 14, 566. 1828. — **Marignac**, Bibl. univ. 46, 357. 1843; Berz. Jahresber. 24, 72. — **Dumas**, A. ch. ph. (3) 55, 162. 1859. — **Stas**, Unters. 154 ff. 1867.

1. Der Entdecker des Broms, Balard, fand das Atomgewicht desselben durch Umwandlung von Bromkalium (1·27 g) in Kaliumsulfat (0·973 g) zu 74·7 und durch Reduktion von Bromsilber durch Zink, wobei in zwei Versuchen übereinstimmend 58·9 % Silber gefunden wurden, Br = 75·3. Die Werte sind zu klein, wahrscheinlich, weil das Brom noch chlorhaltig war.

Einen naheliegenden Wert erhielt auch Liebig; 2·521 g Bromkalium gaben 4·041 Bromsilber, woraus Br = 75·2 folgt.

2. Viel näher kam 1828 Berzelius der Wahrheit, indem er Bromsilber durch Erhitzen im Chlorstrom in Chlorsilber verwandelte. Zwei Versuche gaben 15·0825 AgBr und 11·615 AgCl, woraus Br = 79·36 folgt. Dieselbe Methode gab Dumas in 3 Versuchen 12·034 AgBr und 9·185 AgCl und daher Br = 79·95, identisch mit dem von Stas festgestellten Wert Br = 79·963.

3. Eine ganze Reihe von Atomgewichtsbestimmungen verdanken wir Marignac. Ich berechne sie nicht systematisch, da der fragliche Wert von Stas mit unerreichter Genauigkeit bestimmt worden ist, mache aber darauf aufmerksam, wie vortrefflich die Zahlen von Marignac mit denen von Stas übereinstimmen.

Die Ueberführung von Silber in Silberbromid gaben auf 100 Teile des ersten 174·072, 174·055, 174·066, Mittel 174·065 AgBr; daraus folgt Br = 79·944 oder auf den luftleeren Raum reduziert Br = 79·956.

Die Beziehung zwischen Silber und Bromkalium durch Titrieren wurde in 7 Versuchen auf 100 : 110·343 (korr. f. d. leeren Raum) festgestellt. Daraus folgt Br = 79·966.

Endlich gaben 4 Versuche, bei denen Kaliumbromat durch Glühen zerlegt wurde, im Mittel 28·722 Prozent Sauerstoff und 71·277 % Bromkalium. Mit der Reduktion auf den leeren Raum folgt hieraus Br = 79·954.

Die Bestimmungen von Marignac, obwohl mit grosser Sorgfalt ausgeführt, haben weit geringeren Aufwand an Material und Arbeit erfordert, als die von Stas. Trotzdem haben sie genau dasselbe Resultat gegeben, und zwar nicht vereinzelt, sondern überall dort, wo dasselbe Element von beiden Autoren untersucht wurde, ein glänzendes Zeugnis für die Sicherheit, die Marignac mit verhältnismässig geringen Mitteln erreichte.

Wir benutzen fernerhin den Wert von Stas Br = 79·9628 ± 0·0032.

§ 12. Calcium.

Berzelius, Gilb. 37, 451. 1811. — Dumas, A. ch. ph. 8, 207. 1842. — Erdmann u. Marchand, J. pr. Ch. 26, 472. 1842; ib. 31, 257. 1844; ib. 50, 237. 1850. — Marignac, Bibl. univ. 46, 368. 1843. — Berzelius, L. A. 46, 241. 1843; J. pr. Ch. 31, 258. 1844. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 190. 1859.

1. Eine einzige Bestimmung von Berzelius über die Menge des Chlorsilbers (7·75 g), welches aus geschmolzenem Chlorcalcium (3·01 g) zu erhalten war, genügte über 30 Jahre lang den Chemikern. Aus den gegebenen Zahlen folgt Ca = 40·47; statt dieses Wertes wurde ein noch höherer benutzt, der einem Schreibfehler von Berzelius seine Entstehung verdankte.

2. Erst 1842 stellte Dumas einige Versuche über das Verhältnis von Kohlensäure und Kalk im reinen Kalkspath (derselbe enthielt nur 0·03% fremde Substanzen) an, indem er letzteren durch Weissglut kaustisch machte. In 3 Versuchen wurden 164·921 g Kalkspath verbraucht und 92·488 Kalk erhalten; das Atomgewicht ist Ca = 40·29, 40·12, 40·15, Mittel Ca = 40·18.

3. Erdmann und Marchand wiederholten diese Versuche und wurden dadurch in eine lange Untersuchung geführt. Der Kalkspath, welchen sie zuerst zu benutzen gedachten, erwies sich viel unreiner, als der von Dumas, sie wandten sich deshalb zum künstlichen, gefällten Calciumkarbonat, von dem sie in 4 Versuchen 34·7810 g kaustisch brannten; es resultierten 19·4785 g Kalk. Das Atomgewicht schwankt bei diesen Versuchen von 39·97 bis 40·08 und beträgt im Mittel 40·04. Andererseits zerlegten sie in einem geeigneten Apparat Calciumkarbonat durch Schwefelsäure und bestimmten den Gewichtsverlust; in zwei Versuchen gaben 6·7510 $CaCO_3$ 2·970 CO_2, woraus Ca = 40·01 folgt.

In diesen Versuchen waren indessen zwei Fehler vorhanden, die sich teilweise kompensieren. Berzelius wies in einer Kritik dieser Bestimmungen nach, dass das vollkommen getrocknete künstlich dargestellte Calciumkarbonat noch geringe Mengen Wasser enthält, das es erst beim Glühen abgiebt; dadurch muss das Atomgewicht erniedrigt werden. Andererseits fanden die Autoren selbst späterhin (1850), dass das Calciumkarbonat, künstliches wie natürliches, bei 200°[1]) schon Kohlensäure verliert und auch nach dem heftigsten Glühen noch welche zurückhält; beide Ursachen lassen das Atomgewicht zu hoch erscheinen.

Um dem Einwande von Berzelius zu entgehen, verschafften sich Erdmann und Marchand sehr reinen Kalkspath, der nur 0·04% Eisenoxyd

[1]) Bei dieser Temperatur hatten E. und M. ihr Material getrocknet.

und Thonerde enthielt, und brannten ihn kaustisch. In 6 Versuchen gewannen sie aus 158·2714 $CaCO_3$ 88·6527 CaO, was ein Atomgewicht Ca = 40·05 giebt; die Resultate schwanken zwischen 39·99 und 40·10. Aus der eben erwähnten Ursache ist dieser Wert vermutlich etwas zu gross. Nach Entdeckung der in Rede stehenden Fehlerquelle gaben Erdmann und Marchand 1850 noch einen Versuch, bei welchem 13·6031 $CaCO_3$ 7·6175 CaO gelassen hatten, woraus das Atomgewicht Ca = 40·00 sich ergiebt.

4. Berzelius begleitete seine vorerwähnte Kritik mit 5 Versuchen über die Umwandlung von Aetzkalk in Calciumsulfat (14·70975 CaO gaben 35·6569 $CaSO_4$), aus denen Ca = 40·22 folgt; die einzelnen Werte schwanken zwischen 40·15 und 40·30. Es muss also eine Fehlerquelle vorhanden sein; die wahrscheinlichste ist die Anziehung von Wasser und Kohlensäure durch den Aetzkalk, welche das Atomgewicht erhöhen muss.

Frei von diesem Fehler sind einige ähnliche Versuche von Erdmann und Marchand, da bei denselben nicht Kalk, sondern Calciumkarbonat verwendet wurde. Vier Versuche gaben im Mittel sehr übereinstimmender Zahlen 136·05 % Sulfat, woraus Ca = 40·03 folgt. Ein CO_2-Verlust beim Trocknen ist aber auch hier anzunehmen.

Frei von allen erkannten Fehlern ist also unter den angeführten Versuchen nur der einzige, den Erdmann und Marchand im Jahre 1850 angestellt hatten; sein Resultat ist Ca = 40·00.

5. Es sind zum Schluss noch drei Versuche von Dumas zu erwähnen, bei denen der Chlorgehalt des Chlorcalciums mit Silberlösung bestimmt wurde. Das Material war, um es völlig neutral zu haben, 8 bis 10 Stunden im Chlorwasserstoffstrom geglüht worden; es verbrauchten 6·870 g davon 13·3640 Silber, woraus Ca = 40·06 folgt; die Werte schwanken zwischen 40·04 und 40·10.

Da die wiederholten Versuche von Erdmann und Marchand mit Kalkspath, welche etwas zu hohe Werte geben mussten, auf kleinere Atomgewichte, 40·03 und 40·04 geführt hatten, so liegt die Vermutung nahe, dass die Zahl von Dumas, wie häufig, etwas zu hoch ausgefallen ist. Man kann daher, gestützt auf diese Ueberlegung und den Versuch vom Jahre 1850 mit grosser Wahrscheinlichkeit das Atomgewicht des Calciums setzen Ca = 40·00.

§ 13. Cäsium.

Bunsen, Pogg. 113, 363. 1861; ib. 119, 5. 1863. — Allen u. Johnson, Sill. (2) 35, 94. 1863; J. pr. Ch. 89, 154. — Godeffroy, L. A. 181, 185. 1876.

1. Die ausserordentlich spärlichen Mengen des neuen Metalls, welche Bunsen bei der Entdeckung desselben mit Hülfe der eben ermittelten

Spektralanalyse nur hatte erlangen können, ermöglichten nicht eine hinlänglich vollständige Reinigung. Die 3 von Bunsen mit 2·8556 g Chlorcäsium angestellten Versuche gaben 2·5788 Chlorsilber und somit Cs = 123·33.

2. Über weit reichlicheres Material aus amerikanischem Lepidolith verfügten Allen und Johnson; sie konnten deshalb die Trennung vollständiger durchführen und erhielten entsprechend höhere Werte. In 4 Versuchen wurden 8·23005 Chlorcäsium verbraucht und durch Fällen mit Silbernitrat 7·0039 Chlorsilber gewonnen. Das Atomgewicht folgt aus den Daten zu 133·05, 133·15, 133·05, 132·88, Mittel Cs = 133·05. Die Zahl wurde kurz darauf von Bunsen bestätigt, welcher in 3 Versuchen aus 3·9995 CsCl 3·4048 AgCl erhielt; das entsprechende Atomgewicht ist Cs = 132·99 als Mittel der Zahlen 132·94, 133·04 und 132·98.

3. Im Jahre 1876 nahm Godeffroy in Bunsens Laboratorium die Atomgewichtsbestimmung wieder auf. Die Trennungen durch partielle Krystallisation der Alaune wurden soweit geführt, dass durch den Spektralapparat keine Spur von Verunreinigung sich mehr entdecken liess. Vier Versuche gaben 5·3501 CsCl und 4·5662 AgCl, woraus Cs = 132·65 folgt.

Da die letzten drei Versuchsreihen alle nach derselben Methode ausgeführt sind, so lassen sich einfach die Summen nehmen; 17·57965 Chlorcäsium und 14·9749 Chlorsilber, woraus als endgültiges Atomgewicht folgt Cs = 132·88 ± 0·07.

§ 14. Cadmium.

Stromeyer, Schweigg. 22, 366. 1818. — K. v. Hauer. Wien. Ak. Ber. 25, 118. 1857; J. pr. Ch. 72, 338. 1858. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 158. 1859. — Lenssen, J. pr. Ch. 79, 281. 1860. — Huntington, Proc. Amer. Acad. 1881 aus Clarke, Const. of Nat. V, 112.

1. Die Kenntnis des Atomgewichts von Cadmium beruhte bis zum Jahre 1857 auf der Angabe Stromeyers (1818), dass er im Mittel mehrerer gut übereinstimmender Versuche im Cadmiumoxyd 12·55 % Sauerstoff gefunden habe. Das Atomgewicht Cd = 111·5, welches sich daraus ergiebt, ist ziemlich richtig.

2. Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in der Hitze auf Metallsulfate gelangte Hauer zu einer Methode, nach welcher er die Atomgewichte von Cadmium und Mangan bestimmte; unter diesen Umständen gehen nämlich die Sulfate glatt in die entsprechenden Sulfide über. In 9 Versuchen wurden 64·2051 g $CdSO_4$ verbraucht und 44·4491 g CdS erhalten, woraus Cd = 111·93 ± 0·08 folgt.

3. Dumas titrierte 1859 Chlorcadmium, welches im Chlorwasserstoffstrome umgeschmolzen war, mit Silberlösung und erhielt das Verhältnis $CdCl_2$: Ag in 6 Versuchen zu 23·0645 : 27·173. Das Atomgewicht folgt hieraus Cd = 112·32 mit Abweichungen von 111·76 bis 112·36.

4. Einige Analysen des Cadmiumoxalates, welche Lenssen 1860 publizierte, geben kleinere Werte. Das Salz lässt sich bei 150° vollkommen entwässern und entspricht dann der Formel CdC_2O_4. In 3 Versuchen wurden zusammen 1·5697 g CdC_2O_4 durch vorsichtiges Erhitzen zersetzt und hinterliessen 1·0047 g CdO. Das Atomgewicht folgt zu 111·90, 111·97, 112·28 Mittel Cd = 112·03.

5. Endlich ist eine ausgedehnte, von Huntington unter der Leitung von J. P. Cooke ausgeführte Arbeit zu erwähnen. Sie besteht aus zwei Reihen von je 8 Versuchen, von denen je 4 beiden Reihen gemeinsam sind, und wurden an einem Präparat von sublimiertem Cadmiumbromid ausgeführt. In der ersten Reihe bestimmte Huntington das Verhältnis zwischen Cadmiumbromid und Bromsilber zu 23·3275 : 32·2098, in der zweiten das Verhältnis zwischen Cadmiumbromid und dem zur Fällung des Broms erforderlichen Silber zu 28·6668 : 22·7379. Aus beiden Reihen folgt identisch Cd = 112·24.

Wir haben somit die Werte:

Hauer 1857	Cd = 111·93	Lenssen 1860	Cd = 112·03
Dumas 1859	112·36	Huntington 1881	112·24

Da die Versuchsfehler bei Hauer am ehesten eine Verkleinerung des Atomgewichts durch Spuren vom Wasser im Cadmiumsulfat und Verlust von CdS im glühenden Gasstrome veranlassen konnten, bei Dumas und Huntington aber wahrscheinlich eine Erhöhung bewirkten, so mag aus den Versuchen von Hauer und Huntington, als den genauesten, das Mittel genommen werden, wodurch wir das endgültige Atomgewicht erlangen Cd = 112·08.

§ 15. Cer.

Hisinger, Schweigg. 17, 424. 1816. — Beringer, L. A. 42, 134. 1842. — Rammelsberg, Pogg. 55, 65. 1842; ib. 108, 44. 1859. — Hermann, J. pr. Ch. 30, 184. 1843. — Marignac, A. ch. ph. 27, 209. 1849; L. A. 68, 212. 1849. — Bunsen, L. A. 105, 46. 1858. — Ch. Wolff, Sill. (2) 46, 53. 1868; Fres. 8, 525. 1869. — C. H. Wing, Sill. (2) 49, 358. 1870. — Bührig, J. pr. Ch. (2) 12, 222. 1875.

1. Das Atomgewicht des Cers ist so angenommen, dass die beiden Oxyde die Formeln Ce_2O_3 und CeO_2 und die Namen Ceroxyd (früher Oxydul) und Cerhyperoxyd (früher Oxyduloxyd) erhalten.

Die älteste Bestimmung rührt von Hisinger her; sie wurde 1816 an unreinem Material ausgeführt, da zu jener Zeit Lanthan und Didym noch

nicht entdeckt waren. Die ersten Proben gereinigter Cerverbindungen analysierte Beringer zu Zwecken der Atomgewichtsbestimmungen; in 4 Versuchen wurden aus einer neutralen Lösung von Cerchlorür 7·1961 Chlorsilber und 2·9136 Hyperoxyd erhalten, woraus Ce = 142·3 (zwischen 141 und 146) folgt. Die Analyse des Cersulfats gab übereinstimmende Zahlen, auf 4·075 Substanz 2·5160 Hyperoxyd und 5·044 Baryumsulfat in 3 Versuchen, somit gleichfalls Ce = 142·3. Endlich gaben 1·175 Cerformiat 0·715 Hyperoxyd und 1·150 desselben Präparats 0·158 Wasser und 0·532 Kohlensäure, somit Ce = 141·6.

Eine Analyse von Hermann, die auf 23·523 Cersulfat 29·160 Baryumsulfat ergab, lässt das Atomgewicht niedriger, Ce = 139·4, erscheinen. Noch niedriger hatte es kurz vorher Rammelsberg durch die Analyse des Cersulfats bestimmt, Ce = 134·3; späterhin erhöhte er indessen die Zahl auf Ce = 138·2.

Die zahlreichen Bestimmungen Marignacs über die Menge Chlorbaryum, welche zur Fällung gewogener Cersulfatmengen erforderlich waren, führten zu Ce = 140·4 bis 141·5. Ich kann mich hier darauf beschränken, dies Resultat anzuführen, da Marignac es später [1]) zurückgenommen hat, indem er inzwischen mehrere Fehlerquellen aufgefunden hatte, und statt dessen Ce = 133·5 für wahrscheinlich hielt.

Zwei Analysen des Cersulfats, welche unter Bunsens Leitung durch Jegel ausgeführt wurden, gaben 3·3685 Baryumsulfat und 1·5592 Ceroxyd, dessen Menge nicht direkt, sondern durch Abzug des überschüssigen Sauerstoffs vom Gewicht des beim Glühen entstandenen Hyperoxydgemenges bestimmt worden war.

Das Atomgewicht folgt zu Ce = 137·8. Ein Versuch mit Ceroxalat gab aus 0·3530 Substanz 0·1913 Hyperoxyd mit 5·13 Proz. überschüssigem Sauerstoff, also 0·1815 Oxyd und 0·0506 Wasser, somit Ce = 138·1.

Aus Clarke, Const. of Nat. V, 224, entnehme ich die Daten einer unbeendet gebliebenen Arbeit von C. Wolf, der bei successiven Reinigungen den Prozentgehalt des CeO_2 im Sulfat von 60·559 bis auf 60·265 fallen sah; letzterem Gehalt entspricht Ce = 138·02. Bei der Wiederaufnahme der Untersuchung durch Wing gaben 2·3411 wasserfreies Sulfat 1·4104 Hyperoxyd, also Ce = 137·87.

Während diese Daten auf ein Atomgewicht unter 140 führen, hat Bührig in einer Reihe sorgsamer Analysen des Ceroxalats einen höheren Wert erhalten. Es wurden 10 Versuche gemacht; bei allen wurde die Substanz, die Wasser- und Kohlensäuremenge bestimmt, bei fünfen auch

[1]) A. ch. ph. (3) 38, 151. Anm. 1853.

das nachbleibende Hyperoxyd. Aus dem Verhältnis, dass 98·0660 Substanz 21·8686 Wasser und 36·7688 Kohlensäure gaben, folgt Ce = 141·54, zwischen 141·50 und 141·58, aus dem Verhältnis zwischen Hyperoxyd und Kohlensäure, 23·9052 zu 18·1859 in den letzten 5 Versuchen folgt Ce = 141·51 zwischen 141·46 und 141·53. Die Versuche stimmen ausgezeichnet unter einander überein; ob ihnen aber gegenüber den älteren ein Vorzug zukommt, ist schwer zu entscheiden, da die Einheitlichkeit des Materials, seit das Vorhandensein neuer Ceritmetalle wahrscheinlich geworden ist, jedenfalls von neuem geprüft werden müsste. Bis auf weiteres mag die Zahl von Bührig Geltung haben Ce = 141·5.

§ 16. Chlor.

Berzelius, Gilb. 38, 217. 1811; Schweigg. 23, 100. 1818. — Turner, Phil. trans. 1833, 529; L. A. 13, 17. 1835. — Penny, Phil. trans. 1839, 13. — Marignac, C. rend. 1842, 570 u. J. pr. Ch. 26, 304. 1842; L. A. 44, 11. 1842; L. A. 59, 284. 1846; ib. 60, 180. 1846. — Laurent, C. rend. 1842, 456; J. pr. Ch. 26, 307. 1842. — Pelouze, C. rend. 15. 959. 1842; L. A. 44, 209. 1842. — Gerhardt, C. rend. 21, 1280. 1846. — Maumené, A. ch. ph. (3) 18, 41. 1846; J. pr. Ch. 39, 129. 1846. — Stas, Unters. 171 ff. 1865.

1. Da das Atomgewicht des Chlors in der oben mitgeteilten Arbeit von Stas mit einer Sicherheit festgestellt worden ist, welche die aller früheren Arbeiten weit übertrifft, so hat die Darstellung der letzteren nur mehr ein historisches Interesse. Dieses ist aber ein ziemlich grosses; da verhältnismässig zahlreiche Forscher ihre Kräfte an dem Problem versucht haben, giebt die von ihnen erlangte Annäherung an die Wahrheit wertvolle Gesichtspunkte zur Schätzung der Genauigkeit ihrer Arbeit und ihrer Methoden. Ausserdem ist gerade das Atomgewicht des Chlors der Mittelpunkt des Kampfes gewesen, der um die Mitte des gegenwärtigen Jahrhunderts zwischen den Anhängern der Proutschen Hypothese, dass die Atomgewichte der Elemente Multipla von dem des Wasserstoffs seien, und ihren Gegnern geführt und durch die Arbeiten von Stas endgültig gegen Prout entschieden wurde.

2. Wie in vielen anderen Fällen hat auch für die Bestimmung des Atomgewichts vom Chlor Berzelius die typische Methode gefunden. Wir haben sie schon bei Stas kennen gelernt; sie besteht aus 3 Reihen von Versuchen: 1) Feststellung des Atomgewichts von Chlorkalium durch Zerlegung des Kaliumchlorats, 2) Ermittelung des Atomgewichts von Chlorsilber mit Hülfe des bekannten Atomgewichts von KCl, 3) Bestimmung des Verhältnisses zwischen Chlor und Silber im Chlorsilber. Statt der zweiten Reihe kann auch die Feststellung des Atomgewichts des Silbers selbst mit Hülfe von Chlorkalium dienen, ein Weg, den Marignac und Stas benutzten.

Was zunächst die Analysen des Kaliumchlorates betrifft, so gebe ich in der nachfolgenden Zusammenstellung die Resultate der verschiedenen Forscher in der Weise wieder, dass aus dem beobachteten Gewichtsverlust = 30 das Atomgewicht des Chlorkaliums berechnet ist

Berzelius 1811	KCl = 75·60	1 Versuch	
Berzelius 1818	74·71	4 Versuche	
Penny 1839	74·511	6 „	
Marignac 1842	74·543	6 „	
„ „	74·585	1 „	mit $KClO_4$
Pelouze 1842	74·583	3 „	
Gerhardt 1846	74·78	3 „	
Maumené 1846	74·419	7 „	

Stas hat KCl = 74·590 gefunden. Die besten Zahlen sind die von Penny, Marignac und Pelouze.

3. Das Verhältnis zwischen Chlorkalium und Chlorsilber ist wie folgt gefunden worden; ich gebe dabei mit Hülfe des Werts von Stas KCl = 74·589 berechneten Atomgewichte des Chlorsilbers

Berzelius 1818	AgCl = 143·55	2 Versuche
Marignac 1842	143·37	2 „
Maumené 1846	143·45	3 „
Marignac 1846	143·44	5 „

Stas hat AgCl = 143·39, welchem Wert Marignacs ältere Versuche am nächsten kommen.

Entsprechende Versuche über die Beziehung Chlorkalium: Silber hat vor Stas nur Marignac gemacht. Aus seinen Angaben folgt Ag = 108·00 statt 107·94.

4. Sehr zahlreiche Bestimmungen haben wir über die Zusammensetzung des Chlorsilbers. Ich gebe die Resultate berechnet auf 100 Silber

Berzelius 1818	132·75	3 Versuche
Turner 1833	132·83	4 „
Penny 1839	132·836	7 „
Marignac 1842	132·74	1 „
Marignac 1846	132·839	5 „
Maumené 1846	132·736	5 Versuche[1])
Dumas 1859	132·876	2 „

Stas hat 132·845. Man sieht, wie vortrefflich die meisten Zahlen stimmen.

5. Andere Versuche zur Bestimmung des fraglichen Atomgewichts können nur flüchtige Erwähnung finden, so der von Marignac auf die Wechselwirkung zwischen Kupferoxyd und Chlorwasserstoff begründete, welcher nicht minder fehlerhafte Resultate gab, als der von Laurent, bei

[1]) Durch Reduktion von AgCl im Wasserstoffstrome.

welchem die Analyse einer organischen Chlorverbindung die Frage entscheiden sollte. Als Resultat der langen und mühevollen Arbeiten, welche sich an das Atomgewicht des Chlors knüpfen, lässt sich die formelle Widerlegung der Proutschen Hypothese ansehen; das Atomgewicht des Chlors ist durch sie, namentlich durch die abschliessenden Arbeiten von Stas, auf 35·4529 festgestellt worden: $Cl = 35{\cdot}4529 + 0{\cdot}0037$.

§ 17. Chrom.

Berzelius, Schweigg. 22, 53. 1818. — Peligot, A. ch. ph. (3) 12, 528. 1845; J. pr. Ch. 35, 36. 1845. — Berlin, J. pr. Ch. 38, 145. 1846. — Moberg, J. pr. Ch. 43, 117. 1848. — Lefort, J. pr. Ch. 51, 261. 1850. — Wildenstein, J. pr. Ch. 59, 27. 1853. — Kessler, Pogg. 113, 138. 1861. — Siewert, Ztschr. f. d. gesamten Naturwissenschaften 17, 530. 1861.

1. Das von Berzelius aus der Umwandlung von Bleinitrat in Bleichromat (10 g gaben 9·8772 Chromat) zu 56·02, aus der Umwandlung von 9·9 g Bleichromat in 8·435 Bleichlorid und 2·401 Chromoxyd zu 55·16 und 55·06 ermittelte Atomgewicht des Chroms ist zu hoch ausgefallen, ebenso das Resultat einer Analyse von Baryumchromat, aus welchem 91·233 Proz. Baryumsulfat erhalten wurde ($Cr = 54{\cdot}45$). Der Fehler wurde erst 1845 von Peligot entdeckt, freilich ohne dass ein genügender Wert an die Stelle des fehlerhaften gesetzt wurde; aus einigen Analysen des Chromchlorürs wie des essigsauren Chromoxyduls folgerte er, dass der richtige Wert um 52·5 liegen müsse.

2. Eine sorgfältige Arbeit erschien alsbald, welche Peligots Behauptung rechtfertigte. Berlin analysierte das Silberchromat, Ag_2CrO_4 durch Zersetzen mit Salzsäure, Reduzieren der Chromsäure durch Alcohol und gesonderte Bestimmung von Chlorsilber und Chromoxyd. In 4 Versuchen gaben 12·7838 Silberchromat 11·0260 Chlorsilber und 2·9429 Chromoxyd. Aus diesen Daten lassen sich durch Combination von je zweien drei Werte für das gesuchte Atomgewicht finden, von denen zwei unabhängig sind; sie betragen $Cr = 52{\cdot}63$, 52·55, 52·52; das rationelle Mittel ist $Cr = 52{\cdot}55$. Ein einzelner Versuch mit Silberdichromat $Ag_2Cr_2O_7$ gab auf 4·3335 Substanz 2·8692 Chlorsilber und 1·530 Chromoxyd, woraus $Cr = 52{\cdot}46$ und 52·58, Mittel 52·52 fast identisch mit der ersten Zahl folgt. Das allgemeine Mittel ist $Cr = 52{\cdot}54$.

3. Eine bald darauf publizierte Arbeit von Moberg bedeutet gegen die sorgsamen Versuche von Berlin keinen Fortschritt. In 5 Versuchen, bei welchen schwefelsaures Chromoxyd durch Glühen zersetzt wurde, erhielt er $Cr = 53{\cdot}15$ bis $Cr = 53{\cdot}76$; 10 Versuche mit Chromammoniakalaun $Cr(NH_4)S_2O_8 + 12\,H_2O$ gaben $Cr = 53{\cdot}47$ bis 53·75. Die Zahlen schwanken stark und die ganze Arbeit bietet nicht die Garantie genügen-

der Sorgfalt. Über die Bestimmungen von Lefort und Wildenstein kann kein günstigeres Urteil gefällt werden. Beide Autoren arbeiteten mit Baryumchromat, Lefort, indem er dasselbe in Baryumsulfat verwandelte, Wildenstein, indem er aus bestimmten Mengen von Chlorbaryum durch Fällen mit Kaliumchromat chromsauren Baryt herstellte.

Leforts 14 Versuche schwanken von Cr = 52·46 bis 53·89, Wildensteins 35 Werte von 52·95 bis 54·10. Aus solchen Zahlen lässt sich kein Atomgewicht bestimmen.

4. Eine in der Methode vortreffliche und in der Ausführung wie es scheint genügende Untersuchung rührt von Kessler her. Indem nämlich bestimmt wurde, welche Mengen von Kaliumchlorat einerseits, von Kaliumbichromat andererseits zur Oxydation gleicher Mengen arseniger Säure erforderlich waren, konnte aus dem sehr genau bekannten Atomgewicht des Chlorats das des Chromats abgeleitet werden. In 6 Versuchen verbrauchten 17·2394 As_2O_3 17·0868 $K_2Cr_2O_7$, in 12 anderen entsprachen sich 52·3388 As_2O_3 und 21·5478 $KClO_3$. Aus dem Atomgewicht des Kaliumchlorats 122·589 erhält man mit Hülfe der obigen Zahlen das des Kaliumbichromats zu 295·10 und nach Abzug der Atomgewichte der übrigen Bestandteile Cr = 52·41, sehr nahe an Berlins Zahl.

5. Schliesslich sind die Untersuchungen von Siewert in betracht zu ziehen.[1]) Derselbe analysierte violettes, sublimiertes Chromchlorid durch Schmelzen mit Natriumkarbonat und Salpeter und Fällen der Lösung dieser Schmelze mit Silbernitrat. Die in 7 Versuchen verbrauchten 3·0705 g $CrCl_3$ gaben 8·33152 AgCl, woraus Cr = 52·18 folgt. Verwirft man den ersten Versuch, welcher von den anderen ungewöhnlich stark abweicht, so werden die Substanzmengen 2·8338 und 7·6919 und das Atomgewicht Cr = 52·12.

Ferner analysierte Siewert dichromsaures Silber in 2 Versuchen, wobei ihm 1·8756 $Ag_2Cr_2O_7$ 1·24451 AgCl und 0·6604 Cr_2O_3 gaben. Durch Kombination dieser drei Daten enthält man 3 Atomgewichte Cr = 52·18, 52·09, 52·06, Mittel Cr = 52·11.

Siewert erklärt als Ursache der Abweichung seiner Zahl von der Berlins die Löslichkeit des Chlorsilbers in der Chromchlorid enthaltenden reduzierten Flüssigkeit, welche Berlin bei seinen Analysen erhalten hatte; er hatte, um diesen Fehler zu umgehen, das Silberdichromat in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die Entscheidung zwischen den in Betracht kommenden Zahlen

[1]) Da mir die Originalabhandlung nicht vorliegt, bin ich genötigt, Clarke, Const. of Nat. V, 124 zu benutzen.



Berlin $Cr = 52 \cdot 54$
Kessler. $Cr = 52 \cdot 41$
Siewert $Cr = 52 \cdot 12$ aus $CrCl_3$
„ $Cr = 52 \cdot 11$ aus $Ag_2Cr_2O_7$

ist schwierig, da beiderseits zwei unabhängige Versuchsreihen nahezu übereinstimmen. Bis eine unzweifelhafte Entscheidung durch neue Untersuchungen erzielt sein wird, bleibt nichts übrig, als den Mittelwert zu benutzen, der jedenfalls weniger als $^1/_2\,^0/_0$ falsch ist:

$$Cr = 52 \cdot 30.$$

§ 18. Decipium.

Delafontaine, C. rend. 87, 632. 1878; ib. 93, 63. 1881.

Das ungenügend bekannte Element hat nach seinem Entdecker ungefähr das Atomgewicht 159, wenn das Oxyd Dp_2O_3 ist.

Später hat Delafontaine den Wert auf 171 erhöht, vgl. Samarium.

§ 19. Didym.

Marignac, A. ch. ph. (3) 27, 231. 1849; ib. (3) 38, 151. 1853. — Hermann, J. pr. Ch. 82, 387. 1861. — Zschiesche, J. pr. Ch. 107, 75. 1869. — Erck, Fres. 10, 509. 1870. — Nilson u. Pettersson, B. B. 13, 1459. 1880. — Cleve, C. rend. 94, 1528. 1882. — Brauner, Wien. Mon. 3, 14 u. 499. 1882. — Cleve, Beibl. 7, 794. 1883 aus Öfvers. Kgl. Vet. Ak. Hand. 40, 23. 1883.

Nach der, später vom Autor selbst als fehlerhaft verworfenen Methode der Titrierung mit Chlorbaryum hatte Marignac anfangs Werte gefunden, die bis $Di = 149$ gingen. Später wählte er die zuverlässigere Methode, die Erde von vornherein mit Ammoniumoxalat zu fällen und erhielt in 5 Versuchen aus 14·192 Sulfat 8·270 Oxyd, also $Di = 143 \cdot 67$ zwischen 143·33 und 143·92. Die Analyse des Didymchlorids gab in 3 Versuchen 8·182 Oxyd auf 20·931 Chlorsilber, entsprechend $Di = 144 \cdot 16$ zwischen 143·54 und 144·77.

Ähnliche Werte teilt Hermann ohne Angaben von Einzelheiten mit. Im Didymsulfat fand er 58·14 Proz. Oxyd und im Didymchlorid 42·795 Chlor; die entsprechenden Atomgewichte sind $Di = 146 \cdot 7$ und 142·2. Ebenso schwankend sind die Zahlen, welche Erck durch Glühen des Sulfats erhielt. In seiner Publikation sind eine Menge Druckfehler enthalten; korrigiert man diese mit Hülfe der angegebenen Prozentgehalte, so kommt 2·645 Sulfat auf 1·534 Oxyd in 5 Versuchen und $Di = 141 \cdot 8$ zwischen 139·9 und 144·4. Etwas besser stimmen die Daten von Erck, der in 2 Versuchen aus 1·230 Didymsulfat 0·7145 Oxyd und in einem Versuch aus 0·7065 Sulfat 0·859 Baryumsulfat erhielt. Das Atomgewicht folgt zu $Di = 142 \cdot 5$ und 143·5.

Das Resultat einer sorgsamen Arbeit von Cleve, welcher in 6 Versuchen aus 9·3525 Didymoxyd 16·0355 Sulfat erhielt, $Di = 147 \cdot 06$, ist

inzwischen durch die Entdeckung anderer, dem Didym beigemengter Elemente wieder zweifelhaft geworden. Nilson und Pettersson erhielten einen etwas niedrigeren Wert, Di = 146·5, und Brauner anfangs einen gleichen, Di = 146·58 (aus 2·83929 Erde 4·83751 Sulfat), später aber, als er die begleitenden Erden abscheiden gelernt hatte, in 5 Versuchen aus 5·6423 Didymerde 9·6426 Sulfat, woraus Di = 145·42 zwischen 145·31 und 145·53. Neuerdings ist dieser Wert durch P. T. Cleve wieder zweifelhaft gemacht worden, indem derselbe 142·124 ± 0·0326 als Atomgewicht des Didyms angiebt. Da mir das Original nicht vorliegt, kann ich nichts über etwaige Vorzüge dieser Zahl sagen.

§ 20. Eisen.

Berzelius, Gilb. 37, 313. 1811. — Stromeyer, Pogg. 6, 473. 1826. — Wackenroder, Arch. d. Pharm. 35, 279. 1844; ib. 36, 22. — Svanberg und Norlin, Berz. Jahresber. 25, 42. 1846. — Berzelius, Berz. Jahresber. 25, 43. 1846; Pogg. 62, 270. 1844. — Erdmann u. Marchand, J. pr. Ch. 33, 1. 1844. — Maumené, A. ch. ph. (3) 30, 380. 1850. — Rivot, A. ch. ph. (3) 30, 192. 1850. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 157. 1859.

1. Das Eisen gehört zu den wenigen Elementen, deren Atomgewicht von Berzelius erheblich falsch bestimmt worden war. Die Versuche waren im Jahre 1811 mit Eisendraht angestellt worden, dessen Kohlegehalt bestimmt und in Abzug gebracht wurde, und ergaben, dass in Summa aus 20·994 Eisen 30·2675 Eisenoxyd erhalten waren. Das Atomgewicht des Eisens folgt hieraus zu 54·33. Berzelius hob später hervor, dass die Unkenntnis des Siliciumgehalts im gewöhnlichen Eisen die Bestimmung fehlerhaft werden liess.

2. Eine gelegentliche Bemerkung von Stromeyer, dass das Eisenoxyd nicht 30·66 % Sauerstoff enthalte, wie aus Berzelius' Atomgewicht folgt, sondern nur 30·15 % (Fe = 55·6), blieb unbeachtet. Erst als 18 Jahre später Wackenroder einige auf Stromeyers Veranlassung begonnene und hernach selbständig fortgeführte Versuche veröffentlichte, nach welchen er im Eisenoxyd 30·01 bis 30·38 % Sauerstoff gefunden hatte, veranlasste Berzelius eine neue Atomgewichtsbestimmung, welcher Arbeit sich Svanberg und Norlin unterzogen. Sie stellten 7 Oxydationsversuche an, bei denen reines Eisen in gläsernen Kolben mit Salpetersäure aufgelöst, zur Trockne gebracht und geglüht wurde, und ebensoviele Reduktionsversuche durch Glühen von reinem Eisenoxyd im Wasserstoffstrome.

Die erste Reihe gab in Summa 22·4258 Oxyd aus 15·68735 Eisen, die zweite 15·373925 Eisen aus 21·95103 Oxyd. Die beiden entsprechenden Atomgewichte sind Fe = 55·87 und 56·10.

Da die Resultate beider Reihen weit mehr abweichen, als die der einzelnen Versuche, so ist in einer Reihe ein konstanter Fehler vorhan-

den, den Berzelius in der Einwirkung der Salpetersäure auf das Glas des Kolben vermutete, in welchen Svanberg und Norlin ihre Oxydationsversuche angestellt hatten. Er stellte deshalb selbst zwei Versuche in Platingefässen an, in welchen 2·9993 Eisen 4·2835 Oxyd gaben, woraus Fe = 56·05. Diese Zahl bestätigt die aus den Reduktionsversuchen von Svanberg und Norlin folgende. Korrigiert man die Wägungen für den leeren Raum, so wird Fe = 56·08 und 56·03.

3. Entsprechende Resultate erhielten gleichzeitig Erdmann und Marchand bei 8 Reduktionsversuchen, bei denen in Summa 166·4241 g Eisenoxyd verwendet und 116·4997 g Eisen erhalten wurden. Die einzelnen Atomgewichte schwanken von 55·90 bis 56·15, das Mittel ist Fe = 56·005. Viel kleiner sind die Fehler bei den von Maumené 1850 mitgeteilten Versuchen, bei denen ein ungewöhnlich reines Eisen (Telegraphendraht) in 6 Bestimmungen das Atomgewicht zwischen 55·97 und 56·03, im Mittel genau 56·00 gab; die Substanzmengen waren 8·7585 Eisen und 12·5120 Oxyd. Man sieht aus dem Vergleich beider Versuchsreihen, deren wahrscheinliche Fehler der Einzelbestimmung ± 0·6 und ± 0·13 sind, dass der von Erdmann und Marchand mit Vorliebe gehandhabte grosse Massstab unter Umständen nicht eine erhöhte, sondern eine beträchtlich verminderte Genauigkeit gewährt.

4. Einige Versuche von Dumas, nach der von ihm mit Vorliebe gehandhabten Chlorsilbermethode das Atomgewicht zu bestimmen, gaben keine befriedigenden Resultate, da das Chlorid nicht wasserfrei und das Chlorür nicht frei von Chlorid oder metallischem Eisen erhalten werden konnte. Auch in bezug auf eine Angabe von Rivot genügt das Citat. Als Resultat sämtlicher Versuche lässt sich das Atomgewicht annehmen:

Fe = 56·00.

§ 21. Erbium.

Delafontaine, L. A. 134, 108. 1865. — **Bahr u. Bunsen**, L. A. 137, 21. 1866. — **Cleve und Höglund**, Berl. Ber. 6, 1467. 1873. — **Humpidge und Burney**, J. Chem. Soc. 35, 11. 1879. — **P. T. Cleve**, C. rend. 91, 381. 1880.

Die Geschichte der Atomgewichtsbestimmungen dieses Elements ist eine Geschichte der successiven Abscheidungen begleitender, höchst ähnlicher Erden. Die älteren Bestimmungen von Delafontaine gaben einen ganz irrigen Wert, 1·6650 Erde auf 3·0725 Sulfat, also Er = 118·1.

Bahr und Bunsen fanden einen viel höheren Wert. Ein Versuch gab aus 0·7870 Oxyd 1·2765 Sulfat, und daher Er = 169·1. Höglund erhielt in 6 Versuchen aus 9·7785 Oxyd 15·8140 Sulfat, also Er = 170·6, Humpidge und Burney endlich Er = 171·8.

Inzwischen wurde das Ytterbium mit dem Atomgewicht 173·2 ent-

deckt und der Name Erbium musste für das Metall der gefärbten, ein Absorptionsspektrum gebenden Erde reserviert bleiben. Cleve, welcher letztere zu isolieren sich bemüht hatte, fand für das Atomgewicht Er = 166 und meint, der Wert sei bis auf 0·1 richtig. Somit wird einstweilen zu setzen sein: Er = 166.

§ 22. Fluor.

Berzelius, Schweigg. 23, 163. 1818; Pogg. 1, 37. 1824. — Louyet, A. ch. ph. (3) 25, 291. 1849; J. pr. Ch. 47, 106. 1849. — Fremy, A. ch. ph. (3) 47, 27 u. 43. 1856. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 169. 1859. — S. de Luca, C. rend. 51, 299. 1862; J. pr. Ch. 85, 254. 1862.

1. Das Atomgewicht des Fluors ist beinahe ausschliesslich nach einer einzigen Methode bestimmt worden; durch Umwandlung von Fluoriden in Sulfate. Nur die ältesten Versuche von Berzelius und einige spätere von Fremy beziehen sich auf die Umwandlung von Fluorsilber in Chlorsilber.

Letztere Methode gab Berzelius aus 14·297 g AgFl 16·0955 AgCl und daraus das Atomgewicht Fl = 19·44; durch die Zerlegung von Flussspath mit Schwefelsäure, welche 173·63 und 173·86 % $CaSO_4$ lieferte, erhielt er dagegen 19·16. Späterhin erkannte er auch dies Resultat als zu hoch, da der von ihm benutzte Flussspath Phosphorsäure enthielt. Ein künstlich dargestelltes Präparat ergab 174·9, 175·0 und 175·12 % Calciumsulfat. Berzelius betrachtet den zweiten Wert als den wahrscheinlichsten, es folgt aus ihm Fl = 18·87.

2. Louyet wies auf eine Fehlerquelle hin, welche das Resultat von Berzelius wahrscheinlich falsch hatte ausfallen lassen: das Fluorcalcium wird nur äusserst schwer vollständig durch Schwefelsäure zersetzt. Durch sorgsames Feinreiben und Schlämmen und unter Anwendung geringer Mengen glaubte Louyet die vollständige Zersetzung erreichen zu können; er erhielt aus je 1 g reinstem Flussspath von Derbyshire 1·742, 1·744, 1·745, 1·744, 1·7435, 1·7435, Mittel 1·7436 Calciumsulfat, woraus Fl = 19·02 folgt. Künstliches Fluorcalcium gab 1·743, 1·741, 1·741, Mittel 1·7417 $CaSO_4$ und somit Fl = 19·06.

Versuche mit Fluornatrium, die 168·6, 168·3, 168·5, Mittel 168·5 % Sulfat, und ähnliche mit Fluorblei, die 123·58, 123·56, 123·56, Mittel 123·566 % Sulfat gaben, führen zu den Atomgewichten Fl = 19·13 und 19·14.

3. Die Bestimmungen von Fremy brauchen nur flüchtig erwähnt zu werden, da sie sehr differieren. Fluorkalium gab Fl = 18·68 bis 20·03, Fluorsilber 17·92 bis 20·33.

4. Dumas fand dieselbe Schwierigkeit wie Louyet bei der Umwand-

lung des Flussspaths in Calciumsulfat und arbeitete deshalb mit Fluornatrium und Fluorkalium. Ersteres gab in 2 Versuchen auf 2·514 Substanz 4·242 Natriumsulfat, letzteres in gleichfalls 2 Versuchen auf 2·792 KFl 4·186 K_2SO_4; die entsprechenden Atomgewichte sind 19·04, 19·09, Mittel Fl = 19·07 und 18·96, 19·05, Mittel Fl = 19·00.

5. S. de Luca griff wieder zum Flussspath zurück, von dem er eine „fast absolut reine" Probe aus Toskana verwendete; er konnte auch erst nach 10 maligem Abdampfen mit Schwefelsäure zu einer vollständigen Zersetzung gelangen. Vier Versuche, in denen 2·6670 $CaFl_2$ verbraucht und 4·6590 $CaSO_4$ erhalten wurden, gaben Fl = 18·84, 18·98, 19·00, 19·04, im Mittel Fl = 18·95.

Wie man sieht, gehört das Atomgewicht des Fluors nicht zu den mit Genauigkeit bestimmten. Nimmt man aus allen Daten von Louyet ab (mit Ausschluss der von Fremy) das Mittel, indem man jedem Versuch gleiches Gewicht beimisst, so folgt Fl = 19·04; lässt man die Versuche von Louyet mit Natriumfluorid und Bleifluorid, die ein extrem hohes Resultat gaben, weg, so folgt Fl = 19·01. Letzteren Wert können wir als wahrscheinlichstes Mittel beibehalten: Fl = 19·01.

§ 23. Gallium.

Lecocq de Boisbaudran, C. rend. 86, 941. 1878.

Über das Atomgewicht des Galliums besitzen wir von dem Entdecker desselben folgende Angaben:

3·1044 Galliumammoniumalaun gaben 0·5885 Oxyd, woraus Ga = 70·06; ferner gaben 0·4481 Metall 0·6024 Oxyd, also Ga = 69·69. Bis genauere Daten kommen, mag das Mittel dienen: Ga = 69·9.

§ 24. Gold.

Berzelius, Schweigg. 7, 43. 1813; ib. 34, 87. 1822; Berz. Jahresber. 25, 41. 1845. — Pelletier, A. ch. ph. 15, 5. 1820. — Javal, A. ch. ph. 17, 337. 1821. — Levol, A. ch. ph. (3) 30, 339. 1850.

1. Zur Bestimmung dieses Atomgewichts hatte Berzelius 1813 einen Versuch über das Verhältnis zwischen Gold und Quecksilber angestellt; er fand, dass aus einer Goldlösung 24·24 g Quecksilber 15·912 g Gold reduzierten, woraus Au = 196·9 folgt.

Dieser Wert wurde von Pelletier angezweifelt, welcher aus den Analysen einiger Goldverbindungen auf ein viel niedrigeres Atomgewicht schloss. Infolge dessen nahm Javal die Frage auf, und erhielt durch die Analyse von Goldoxyd das Atomgewicht noch höher als Berzelius, Au = 201; andererseits analysierte Berzelius selbst eine neutrale Lösung von Goldchlorid, die er durch Zersetzung von Goldchlorür mit Wasser erhalten hatte, indem er sie mit kohlensaurem Natron eindampfte und

glühte. Aus dem Filtrat der gelösten Schmelze erhielt er 1·9 g Chlorsilber, während sich 0·85 metallisches Gold abgeschieden hatte. Es folgt aus diesem Versuch Au = 192, indessen hielt Berzelius selbst sein früheres Resultat, Au = 196·9 für zuverlässiger.

2. Als später das Atomgewicht des Quecksilbers, auf welches das des Goldes bezogen war, in Frage gestellt wurde, nahm Berzelius die Bestimmungen nach einer neuen Methode vor. Er reduzierte das Doppelsalz Kaliumgoldchlorid $AuCl_3.KCl$ im Wasserstoffstrom und verglich die Mengen von Gold und Chlorkalium, deren Summen 9·9685 und 3·7800 g waren. Mit den oben angenommenen Atomgewichten für K und Cl folgt hieraus Au = 196·70, fast identisch mit dem früheren.

Die Versuche von Levol sind nach einer Methode angestellt, welche nicht sehr zuverlässig scheint, obwohl das Resultat derselben mit dem von Berzelius gut übereinstimmt. Er fällte eine Lösung von Goldchlorid, welche durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure völlig von Stickstoffverbindungen befreit war, kochend durch schweflige Säure und fällte die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Ein Gramm Gold gab ihm in zwei Versuchen 1·782 g Baryumsulfat, woraus Au = 196·2 folgt. Es ist kein Grund vorhanden, dieses Resultat dem von Berzelius vorzuziehen; wir nehmen das aus der Analyse des Kaliumgoldchlorids sich ergebende Atomgewicht als endgültig an. Ich will dabei nicht unterlassen, auf die Notwendigkeit einer Revision hinzuweisen, da bei analogen Untersuchungen von Berzelius am Iridium und Platin sich Fehler gezeigt haben.

Au = 196·7.

§ 25. Indium.

Reich u. Richter, J. pr. Ch. 92, 484. 1864. — Winkler, J. pr. Ch. 94, 9. 1865; ib. 102, 282. 1867. — Bunsen, Pogg. 141, 28. 1870.

1. Die Entdecker des Indiums, Reich und Richter, ermittelten das Atomgewicht des neuen Metalls durch Oxydation gewogener Mengen. Sie erhielten aus 0·5135 g Metall 0·6243 Oxyd, in einem zweiten Versuch aus 0·699 Metall 0·8515 Oxyd. Aus diesen Daten folgen die Atomgewichte In = 111·23 und 110·01; die Autoren sehen das erste als richtiger an.

Ferner oxydierten sie eine ungewogene Menge Schwefelindium und erhielten 0·2105 Oxyd nebst 0·542 Barymsulfat, woraus In = 111·81 folgt.

Im folgenden Jahre wiederholte Winkler die Versuche, erhielt aber kleinere Zahlen, 107·6 bis 107·9. Spätere Versuche, bei denen aus neutralem Natriumgoldchlorid durch metallisches Indium Gold gefällt wurde, ergaben in 2 Versuchen, dass 1·3186 Indium und 2·2801 Gold äquivalent

sind, woraus In = 113·75 folgt, auch erhielt Winkler jetzt bei wiederholten Oxydationsversuchen in 3 Versuchen aus 2·7766 Metall 3·3632 Oxyd, woraus In = 113·43 bis 113·67, im Mittel In = 113·63 folgt.

Dies höhere Resultat wird durch einen Versuch von Bunsen bestätigt, der aus 1·0592 In 1·2825 g In_2O_3 erhalten hatte, woraus In = 113·68 folgt. Das Mittel aus den späteren Daten von Winkler und dem von Bunsen ist In = 113·60.

§ 26. Jod.

Gay-Lussac, Ann. de chimie 91, 5. 1814. — Berzelius, Pogg. 14, 564. 1828. — Millon, A. ch. ph. (3) 9, 400. 1843. — Marignac, Bibl. univ. 46, 367. 1843; Berz. Jahresber. 24, 75. 1844. — Jacquelain, A. ch. ph. (3) 30, 341. 1850. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 163. 1859. — Stas, Unters. 124 ff. 1867.

1. In seiner grossen Arbeit über das Jod stellte Gay-Lussac fest, dass nach 3 übereinstimmenden Versuchen 100 Jod sich mit 26·225 Zink verbinden. Mit dem gegenwärtigen Atomgewicht des Zinks folgt hieraus J = 122·31. Diese Zahl wurde durch die Bestimmung der Dampfdichte des Jods, welche Dumas 1827 ausführte, bestätigt. Im Jahre 1828 benutzte Berzelius die leichte Zersetzbarkeit des Jodsilbers durch gasförmiges Chlor, um das Atomgewicht des Jods festzustellen. In 3 Versuchen wurden aus 17·212 AgJ 10·5375 AgCl erhalten, woraus J = 126·28 folgt; die Abänderung des alten Atomgewichtes, welche hierdurch bewirkt war, wurde allgemein angenommen. Dumas erhielt später nach demselben Verfahren in 2 Versuchen aus 10·531 AgJ 6·430 AgCl und daraus J = 126·91.

Ähnliche Wege, welche zur Bestimmung des Atomgewichts des Chlors und Broms geführt hatten, schlugen Millon und Marignac ein, deren Resultate ich nur kurz skizzieren will, da der endgültige Wert aus den oben berechneten Daten von Stas folgt.

Millon zerlegte Kaliumjodat durch Glühen und erhielt 22·46, 22·49, 22·47, Mittel 22·47 % Sauerstoff, woraus J = 126·48. Analoge Versuche mit Silberjodat gaben 17·05, 17·03, 17·06 Sauerstoff und daher J = 125·57.

Marignac ermittelte die Beziehung zwischen Jodkalium und Silber (153·74 : 100) sowie die zwischen Silber und Jodsilber (100 : 217·511). Aus ersterer folgt J = 126·81, aus der zweiten J = 126·84. Nach Stas ist J = 126·86. Wie gewöhlich zeigt sich auch hier eine ausgezeichnete Übereinstimmung in den Resultaten beider Forscher. Für weitere Rechnungen behalten wir Stas' Zahl bei: $J = 126{\cdot}8640 \pm 0{\cdot}0035$.

§ 27. Iridium.

Berzelius, Pogg. 13, 469. 1828. — Seubert, Berl. Ber. 11, 1767. 1878.

1. Ausser einer vollkommen falschen Analyse von Th. Thomson vom Jahre 1826 existierte bis 1878 nur eine einzige Bestimmung des Atomgewichts von Iridium, welche Berzelius 1828 ausgeführt hatte. Eine Analyse von Kaliumiridiumchlorid hatte auf 100 Substanz 29 Verlust, 4 Cl entsprechend, ergeben, woraus Ir = 197 folgt.

2. Im Jahre 1878 nahm Seubert die Analyse desselben Salzes wieder auf. Er stellte 8 Versuche an, bei denen sowohl die Substanz, der Gewichtsverlust nach dem Glühen im Wasserstoffstrom, dem an Iridium gebundenen Chlor entsprechend, wie auch im Rückstand das metallische Iridium und das Chlorkalium besonders bestimmt wurde. Aus diesen Daten lassen sich durch Kombination 5 Atomgewichte berechnen, von denen 3 unabhängig sind, nämlich durch die Verhältnisse $K_2IrCl_6 : Cl_4$; $K_2IrCl_6 ; Ir$; $K_2IrCl_6 : 2KCl$; $Ir : Cl_4$ und $Ir : 2KCl$. Die Substanzmengen sind 18·0740 K_2IrCl_6, die 5·2940 Chlor verloren und 7·2079 Iridium und 5·5702 Chlorkalium hinterliessen. Die aus den 5 Verhältnissen resultierenden Atomgewichte sind der Reihe nach Ir = 193·17 ± 0·037; 193·03 ± 0·019, 193·03 ± 0·057, 193·09 ± 0·056, 193·04 ± 0·029; das Mittel aus allen unter Berücksichtigung der Gewichte Ir = 193·05 ± 0·01.

Seubert giebt ferner 6 Versuche mit Iridiumsalmiak, die weniger sicher zur Rechnung herangezogen werden können, da das Atomgewicht des Wasserstoffs einem Zweifel unterworfen ist. Wird die Rechnung unter der Voraussetzung geführt, dass für O = 16, H = 1 sei, so folgt aus den Daten, dass 11·1691 g $(NH_4)_2IrCl_6$ 6·2823 g Verlust $(2NH_4Cl + 4Cl)$ ergeben haben, Ir = 193·31 ± 0·03. Da die Mittelwerte stärker abweichen, als die wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Reihen, so sind konstante Fehler vorhanden und es lässt sich kein wahrscheinlichster Endwert berechnen. Giebt man willkürlich dem Atomgewicht aus der Kaliumverbindung, weil dasselbe durch 3 unabhängige Relationen gefunden wurde, das 3fache Gewicht gegenüber dem aus der Ammoniumverbindung, so folgt als Endwert: Ir = 193·11.

§ 28. Kalium.

Das Atomgewicht des Kaliums ist stets gleichzeitig mit dem des Chlors bestimmt worden, die Litteratur ist daher im § 16 nachzusehen. Das Ergebnis von Stas' Bestimmungen ist K = 39·1361 ± 0·0032.

§ 29. Kobalt.

Rothoff, cit. von Berzelius, Schweigg. 22, 329. 1818. — Schneider, Pogg. 101, 397. 1857. — Marignac, Jahresber. 1857, 225. — Gibbs, Sill. 25, 438. 1858. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 148. 1859. — Russel, L. A. 126, 329. 1863; Journ. chem. soc. (2) 7, 494. 1869. — Sommaruga, Wien. Ak. Ber. 54 (2) 50. 1866; J. pr. Ch. 100, 106. 1867. — Winkler, Fres. 6, 18. 1867. — Weselsky, Berl. Ber. 2, 592. 1868. — Lee, Sill. (3) 2, 44. 1871.

1. Bis zum Jahre 1857 diente für die Atomgewichtsbestimmung des Kobalts eine alte Angabe von Rothoff, dass bei der Umwandlung von 2·692 g Kobaltoxydul (CoO) in Chlorür und nachmaliger Fällung mit Silbernitrat 10·299 Chlorsilber erhalten wurde. Das Atomgewicht folgt daraus Co = 58·96.

2. Schneider stellte 1857 einige Versuche zur Entscheidung der Frage an, ob Kobalt und Nickel gleiche Atomgewichte hätten. Seine Methode bestand in der Verbrennung von Kobaltoxalat nach Art der organischen Elementaranalyse und Bestimmung der Kohlensäure einerseits, und in der Ermittelung des Metallgehaltes andererseits; die Versuche wurden an verschiedenen Proben angestellt und ergaben Co = 59·986, 60·030, 60·028, 59·978 M 60·006. Die Zahl ist auffallend hoch; auch machte Gibbs bei Gelegenheit eines Referats über die Arbeit von Schneider die Bemerkung, dass er bei den sorgfältigsten Analysen von Kobaltammoniakverbindungen nur Co = 59·0 gefunden habe. Ebenso erhielt Dumas kurze Zeit darauf bei der Analyse des Kobaltchlorürs mit titrierter Silberlösung in 5 Versuchen Zahlen, die etwa um 59 schwankten und in Summa (16·8755 $CoCl_2$ und 28·0195 Ag) Co = 59·10 gaben. Da die Methode von Pelouze, von welcher Dumas hier Gebrauch machte, die Atomgewichte nur zu hoch geben kann, so wird die von Schneider gefundene Zahl sehr fraglich. Endlich macht auch Marignac die Mitteilung, dass er Co = 58·76 bis 59·02 gefunden habe.

3. Eine in der Nähe von 59 liegende Zahl erhielt endlich auch Russel durch Reduktion des Kobaltoxyduls, das nach seiner Entdeckung aus dem höheren Oxyde bei heller Glühhitze entsteht. Er stellte 15 Versuche an; 33·5908 CoO gaben 26·4000 Co, woraus Co = 58·74 kommt. Die möglichen Fehler liegen so, dass sie das Atomgewicht verkleinern; vor allen Dingen findet das statt, wenn in dem Oxydul noch Spuren von Oxyd vorhanden sind. Russel bestätigte später sein Resultat durch die Bestimmung der Wasserstoffmenge, welche gewogene Mengen von Kobalt aus Salzsäure entwickelten; 11 Versuche gaben im Mittel 3·4017 % H, woraus Co = 59·03 folgt. Russel hatte die letzte Versuchsreihe angestellt, da inzwischen erschienene Analysen des Purpureokobaltchlorids $(NH_3)_{10}Co_2Cl_6$, welche Sommaruga ausgeführt hatte, wieder das alte Atomgewicht von Schneider ergaben. In 7 Versuchen waren 11·5094 Substanz verbraucht und 2·7454 g metallisches Kobalt erhalten worden; das Atomgewicht folgt aus diesen Versuchen zwischen 59·86 und 60·28, im Mittel Co = 60·01. Die Arbeiten von Winkler und Weselsky, welche bald darauf erschienen, liessen indessen das letzte Resultat, dessen Wahrscheinlicheit ohnedies gering war, gänzlich fraglich erscheinen, obwohl sie selbst nicht

sehr geeignet waren, das Atomgewicht des Kobalts endgültig festzustellen. Winkler fällte durch metallisches Kobalt eine vollkommen neutrale Lösung von Natriumgoldchlorid und wog das erhaltene Gold. Da 25·798 g Kobalt in 5 Versuchen 57·099 g Gold gegeben hatten, folgt Co = 59.25, mit Schwankungen zwischen 59·11 und 59·41. Abgesehen davon, dass die Zahlen selbst stark schwanken, stützen sie sich dazu auf das Atomgewicht des Goldes, das nichts weniger als genau bekannt ist. Ein anderes Bedenken lässt sich gegen die Versuche von Weselsky erheben, bei denen der Kobaltgehalt des Phenylammoniumkobaltcyanids, $(C_6H_8N)_6Co_2(CN)_{12}$ bestimmt wurde; es liegt in der Komplikation der untersuchten Verbindung, bei welcher sich die Sicherheit der vollkommenen Reinheit kaum erlangen lässt. Weselskys 4 Versuche führen zu Co = 59·22 mit Schwankungen 59·04 bis 59·42.

Zwei andere Versuche, die derselbe Autor mit Ammoniumkobaltcyanid angestellt hat, kann ich nicht berechnen, da sie durch Druckfehler entstellt sind.

4. Endlich ist eine Arbeit von Lee, unter der Leitung von W. Gibbs ausgeführt, zu erwähnen. Lee arbeitete mit noch komplizierter zusammengesetzten organischen Doppelcyaniden, dem Strychninkobaltcyanid $(C_{23}H_{27}N_2O_4)_6Co_2(CN)_{12} + 20H_2O$ und dem Brucinkobaltcyanid $(C_{21}H_{23}N_2O_2)_6Co_2(CN)_{12} + 8H_2O$. Ich habe die Detailwerte nicht vor mir, und kann nur die von Clarke[1]) berechneten Prozentgehalte benutzen. Nach denselben wurden aus ersterem Salz 3·7437 Proz., aus letzterem 4·5705 Proz. metallisches Kobalt erhalten. Da letzteres direkt bestimmt wurde, so hat das hohe Atomgewicht der mit dem Kobalt verbundenen Stoffe keinen grossen Einfluss auf die Genauigkeit des Resultats, die wesentlich von der Sicherheit abhängt, mit welcher die Bestimmung des Kobalts geschieht. Letztere ist nun bei Lee recht gering; die Prozentgehalte schwanken um rund 1 Prozent, und in demselben Masse die entsprechenden Atomgewichte. Aus den 6 Analysen der Brucinverbindung folgt Co = 59·18 mit Schwankungen zwischen 58·79 und 59·43, aus denen der Strychninverbindung Co = 59·23 mit ähnlichen Schwankungen.

Endlich teilt Lee 6 Analysen des Purpureokobaltchlorids mit, welche viel besser stimmen. Im Mittel waren 23·5795 Proz. Kobalt in dem Salze gefunden worden, woraus Co = 59·12 folgt. Die Abweichungen sind viel kleiner, im maximo 59·09 und 59·15, so dass diese Versuchsreihe die anderen an Zuverlässigkeit weit übertrifft.

Folgende Zusammenstellung zeigt die von verschiedenen Autoren erhaltenen Werte:

[1]) Const of Nat. V, 173.

Rothoff	Co = 58·96	Sommaruga 1866	Co = 60·01
Schneider 1857	60·61	Winkler 1867	59·25
Marignac 1857	58·76 — 59·02	Weselsky 1868	59·22
Gibbs 1858	59·0		59·18
Dumas 1859	59·10	Lee 1871	59·23
Russel 1863	58·74		59·12
„ 1869	59·03		

Aus diesen Zahlen scheint unzweifelhaft hervorzugehen, dass das Atomgewicht des Kobalts in der Nähe von 59 liegt und wahrscheinlich etwas höher ist. Ein Mittel aus den vorhandenen Zahlen wäre bedeutungslos, da hier überall konstante Fehler teils wahrscheinlich, teils sicher vorhanden sind; haben doch Sommaruga und Lee bei der Analyse derselben Verbindung Co = 60 und Co = 59 erhalten. Den zuverlässigsten Eindruck machen die letzten Bestimmungen von Lee, und ihnen gemäss sei das Atomgewicht des Kobalts angenommen: Co = 59·12.

§ 30. Kohlenstoff.

Berzelius, Schweigg. 21, 320. 1817. — Berzelius u. Dulong, Ann. ch. ph. 15, 386. 1820. — Berzelius, Pogg. 47, 199. 1839. — Wrede, Berz. Jahresber. 22, 72. 1842. — Liebig u. Redtenbacher, L. A. 38, 113. 1841. — Marignac, L. A. 59, 284; aus Bibl. univ. Febr. 1846. — Dumas u. Stas, A. ch. ph. (3) 1, 5; L. A. 38, 141. 1841. — Erdmann u. Marchand, J. pr. Ch. 23, 159. 1841. — Stas, Bull. Acad. Bruxelles 1849 (1) 31. — Roscoe, C. rend. 94, 1180. 1882.

1. Die älteren Bestimmungen dieses Atomgewichts gründen sich fast alle auf die (ungenaue) Beobachtung, dass der Sauerstoff beim Übergang in Kohlensäure sein Volum nicht ändert; die Gewichtsdifferenz gleicher Volume Sauerstoff und Kohlensäure ist somit das Gewicht des Kohlenstoffs, der sich mit dem Sauerstoff verbunden hat. So hatte Biot beide spezifischen Gewichte gleich 1·10359 und 1·51961 gefunden, woraus für O = 16 C = 12·06 folgt. Berzelius benutzte anfänglich diese Zahl, später machte er in Gemeinschaft mit Dulong selbst Bestimmungen der spezifischen Gewichte, die er zu 1·1026 und 1·5245 fand, woraus C = 12·24 folgt.

2. Als infolge wiederholter Anomalieen, denen man bei der Analyse von Kohlenwasserstoffen begegnete, das Atomgewicht 12·24, welches lange Zeit in Geltung war, angezweifelt wurde, nahm Wrede die Gaswägungen wieder auf. Er beobachtete dabei, dass Kohlensäure vom Boyleschen Gesetze abweiche und stellte durch eine Reihe von Versuchen fest, dass das spezifische Gewicht derselben sich allgemein ausdrücken liesse durch die Formel $d = 1{\cdot}52037 \, \frac{1 + 0{\cdot}0049\,p}{1 + \alpha t}$, wo α der Ausdehnungskoeffizient der Gase und p der Druck ist; als wahres spezifisches Gewicht der Kohlen-



säure ist somit 1·52037 anzunehmen. Für Sauerstoff und Kohlenoxyd fand er keine Abhängigkeit vom Druck; die Dichten ergaben sich zu 0·96779 und 1·1052. Man erhält das Atomgewicht durch Vergleich von

Kohlensäure und Kohlenoxyd	= 12·023
Kohlensäure und Sauerstoff	= 12·021
Kohlenoxyd und Sauerstoff	= 12·022
	12·022

Das Resultat nähert sich in hohem Grade der Wahrheit.

3. Die Unsicherheit, welche den auf Gaswägungen beruhenden Atomgewichtsbestimmungen immer anhaftet, hatte schon frühzeitig Berzelius bewogen, andere Methoden zu suchen; seine Wahl fiel auf die Analyse des Bleikarbonats. Die ersten Versuche gaben ihm auf 83·333 Bleioxyd 16·445 Kohlensäure, woraus C = 11·99 folgt. In der Folge verwarf Berzelius diese Zahl, oder vielmehr die von ihm aus seinen Versuchen berechnete 12·11 zu gunsten der oben aus der Wägung der Kohlensäure erhaltenen 12·24. Als später dieser Wert bezweifelt wurde, wiederholte er die Analyse der Bleikarbonats und fügte die des Bleioxalats hinzu. Erstere ergab auf 17·8005 Karbonat 14·8559 Bleioxyd, somit C = 12·188. Letztere wiederholte er dreimal mit abweichenden Resultaten, aus denen C = 12·21, 12·30, 12·26 folgt; Berzelius lässt nur den ersten Versuch gelten, welcher mit der Analyse des Karbonats im Mittel C = 12·20 ergiebt; diesen Wert sieht Berzelius als den richtigen an.

4. Indessen beruhigten sich die übrigen Chemiker hierbei nicht. Liebig und Redtenbacher schlugen zur Entscheidung der Frage einen ganz neuen Weg ein, indem sie organische Silbersalze durch Glühen zerlegten und das rückständige Silber wogen. Die Versuche beziehen sich auf essigsaures, weinsaures, traubensaures und äpfelsaures Salz; ich lasse die Summen der gefundenen Gewichte und die daraus auf Grundlage von Ag = 107·938, O = 16·000 und H = 1·000 berechneten Atomgewichte des Kohlenstoffs folgen:

Formel	Substanz	Silber	Atomgewicht C
$AgC_2H_3O_2$	28·8098	18·6113	12·067
$Ag_2C_4H_4O_6$	16·2230	9·6171	12·060
$Ag_2C_4H_4O_6$	27·4380	16·2641	12·068
$Ag_2C_4H_4O_5$	25·9019	16·0596	12·067

Die Zahlen stimmen ganz ausgezeichnet überein; nichtsdestoweniger sind sie nicht genau, wie kurze Zeit darauf von Marignac gezeigt wurde. Liebig und Redtenbacher hatten ihre Versuche in einem Tiegel angestellt; unter diesen Umständen lässt sich Verlust nicht ganz vermeiden, indem Silber durch die bei der Verkohlung entweichenden Gase und Dämpfe

mitgerissen wird. Marignac erhielt in der That bei der Wiederholung der Versuche im Tiegel Zahlen, die mit denen von Liebig und Redtenbacher gut übereinstimmten (im Acetat 64·627 % Silber, während L. und R. 64·620 hatten), als er jedoch die Verbrennung in einer Röhre vornahm und die Gase durch eine Schicht schwammförmigen Silbers filtrierte, wurde der Prozentgehalt an Silber grösser: 64·665, 64·661, 64·666, M. 64·663, und das Atomgewicht des Kohlenstoffs kleiner, $C = 11 \cdot 99$. Es muss somit angenommen werden, dass Liebig und Redtenbacher bei ihren Versuchen Verluste gehabt haben, welche annähernd der Substanzmenge proportional waren; da der Silbergehalt ihrer Salze nur wenig verschieden ist, 59—64 %, so erscheint die Annahme um so plausibeler.

5. Auf die einfachste Methode verfiel man wie gewöhnlich zuletzt. Zwar hatte schon früher Saussure reinen Kohlenstoff verbrannt und die erzeugte Kohlensäure gewogen, seine Zahlen waren aber in Vergessenheit geraten. Nach ihm geben 27·12 Kohlenstoff 100 Kohlensäure, woraus $C = 11 \cdot 91$ folgen würde. Im Jahre 1841 stellten nahezu gleichzeitig Dumas und Stas, sowie Erdmann und Marchand Verbrennungsversuche an, die zu vollkommen übereinstimmenden Resultaten führten.

Dumas und Stas verbrannten in 14 Versuchen z. T. natürlichen, z. T. Hochofengraphit, den sie durch successives Behandeln mit schmelzendem Kali, Salpetersäure, Königswasser und Chlor bei Rotglut gereinigt hatten, z. T. Diamanten. Die Gesamtsumme des verbrannten Kohlenstoffs ist 16·192, die der erhaltenen Kohlensäure 59·3765, das Atomgewicht des Kohlenstoffs somit

$$C = 11 \cdot 998 \pm 0 \cdot 002 .$$

Erdmann und Marchand machten 9 Verbrennungen, 5 mit Diamanten und 4 mit Graphit, der ca. 1 % Asche, Kieselsäure, enthielt. Der verbrannte Kohlenstoff beträgt 12·1582 g, die Kohlensäure 44·5549, woraus

$$C = 12 \cdot 009 \pm 0 \cdot 005 .$$

Das Mittel beider Reihen unter Berücksichtigung der Gewichte ist genau $C = 12 \cdot 000 \pm 0 \cdot 002$.

6. Diese Zahl wird bestätigt durch 8 Verbrennungen von Kohlenoxyd, welche Stas 1849 ausführte. Die Methode entsprach der von Berzelius und Dulong beim Atomgewicht des Sauerstoffs benutzten, nur war der Fehler einer Absorption von Kohlenoxyd durch das schwammförmige reduzierte Kupfer nicht zu befürchten. Die Summe des verbrauchten Sauerstoffs war 128·3672, die der gewonnenen Kohlensäure 353·0500, woraus $C = 12 \cdot 004 \pm 0 \cdot 001$ folgt.

7. Endlich ist in jüngster Zeit ein vollkommen gleiches Resultat von Roscoe erhalten worden, welcher 6·4406 g Diamanten vom Cap ver-

brannte und 23·6114 CO_2 erhielt. Die Details der 6 Versuche sind nicht mitgeteilt, sondern nur, dass die Resultate „absolut identisch“ waren. Das Atomgewicht des Kohlenstoffs ergiebt sich C = 12·003.

Es kann somit keinem Zweifel unterworfen sein, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs innerhalb der Versuchsfehler, welche einige Zehntausendstel des ganzen Wertes betragen, sich zu dem des Sauerstoffs verhält, wie 12 zu 16, und wir benutzen weiterhin die runde Zahl C = 12·000.

§ 31. Kupfer.

Berzelius, Gilb. 37, 281. 1811; Schweigg. 30, 381. 1820. — Erdmann u. Marchand, J. pr. Ch. 31, 389. 1844. — Millon u. Commaille, C. rend. 57, 145; J. pr. Ch. 92, 62. 1864. — Hampe, Fres. 13, 352. 1874. — Baubigny, C. rend. 97, 907. 1883.

Die ältesten Bestimmungen, welche auf Genauigkeit keinen grossen Anspruch machen, rühren von Berzelius aus dem Jahre 1811 her; ich gebe keine Detailzahlen, sondern nur das Resultat Cu = 64.2. Genauere Versuche stellte er 1820 an, indem er Kupferoxyd in Wasserstoff reduzierte, wobei 17·29225 g Substanz in zwei Versuchen 3·489 g Sauerstoff verloren. Es folgt daraus Cu = 63·28 und 63·31; letzteres Resultat hielt Berzelius für das genauere, und es hatte Geltung, bis 1844 Erdmann und Marchand ihre Versuche veröffentlichten. Es wurde bei denselben reines Kupferoxyd im Wasserstoffstrom reduziert, wobei in 4 Versuchen 235·6130 g CuO verbraucht und 188·1743 Cu erhalten wurden, woraus Cu = 63·462 im Mittel folgt, während die einzelnen Werte des Atomgewichts 63·514, 63·446, 63·497, 63·390 sind. Die Zahlen weichen ziemlich stark von einander ab und zeigen wieder, wie fraglich der Nutzen grosser Quantitäten ist.

Die Werte, welche Millon und Commaille auf dem nämlichen Wege gefunden haben, sind 12·8970 CuO und 10·2890 Cu als Summe dreier Versuche, woraus die Einzeldaten Cu = 63·110, 63·173, 63·092, Mittel 63·123 folgen. Die Zahlen scheinen einen konstanten Fehler zu enthalten, weichen aber unter einander viel weniger ab, als die mit der beinahe 20fachen Menge angestellten Versuche von Erdmann und Marchand.

Im Jahre 1874 führte Hampe eine sehr sorgsame Arbeit über das Atomgewicht des Kupfers nach zwei Methoden aus. Die eine war die von Berzelius, nur war das Material mit ganz besonderer Sorgfalt hergestellt worden. In 3 Versuchen wurden 20·3270, 20·6885 und 10·1079 g CuO verbraucht und 16·2279, 16·5167 und 8·0693 Cu erhalten. Daraus folgt Cu = 63·342, 63·346 und 63·330, im Mittel 63·339. Die zweite Methode war neu, sie bestand in der Bestimmung

des Kupfergehalts von wasserfreiem Kupfersulfat durch Elektrolyse und gab in 2 Versuchen aus 85·0458 $CuSO_4$ 33·7843 Cu, woraus Cu = 63·311, sehr übereinstimmend mit dem obigen Werte, wir setzen daher endgültig: Cu = 63·33.

Neuere Versuche von Baubigny, durch Kalcination des vollkommen entwässerten Sulfats das Atomgewicht zu bestimmen ($CuSO_4$: CuO), führten zu Cu = 63·46, also sehr nahe der gleichen Zahl. Da die Versuchsdaten nicht vollständig angegeben sind, so kann diesem Werte kein Vorzug vor dem von Hampe gefundenen eingeräumt werden.

§ 32. Lanthan.

Rammelsberg, Pogg. 55, 66. 1842. — Schubin, J. pr. Ch. 26, 443. 1842. — Hermann, J. pr. Ch. 30, 199. 1843; ib. 82, 395. 1861. — Marignac, A. ch. ph. (3) 27, 209. 1849. — Holzmann, J. pr. Ch. 75, 343. 1858. — Czudnowicz, J. pr. Ch. 82, 395. 1861. — Zschiesche, J. pr. Ch. 104, 176. 1868. — Erck, Fres. 10, 509. 1870. — Marignac, A. ch. ph. (4) 30, 67. 1873. — Cleve, K. Svensk. Ak. Hand. 2, No. 7. 1874; cit. Clarke Const. of Nat. 234. — Brauner, Wien. Mon. 3, 28. 493. 1882. — Cleve, Bull. Soc. chim. 39, 151. 1883; aus Beibl. 1883, 420.

Das Atomgewicht des Lanthans leidet unter derselben Unsicherheit infolge der wahrscheinlichen Gegenwart anderer Elemente in den bisher als rein angesehenen Präparaten, wie das des Cers und Didyms. Die ersten Bestimmungen haben wir von Rammelsberg, der aus 0·7 Lanthansulfat 0·883 Baryumsulfat, also La = 133·4 erhielt. Weitere Daten von Schubin und Hermann mögen übergangen werden, da die Autoren das Didym noch nicht kannten, und somit keine unzweifelhaften Präparate besassen. Auch eine grössere Untersuchung von Marignac nach der beim Cer erwähnten Methode der Fällung mit titrierter Chlorbaryumlösung mag nur in ihren Resultaten, La = 140·7 und 140·8, angeführt werden, da gegen die Methode dieselben Einwände gelten, welche beim Cer angeführt worden sind.

Holzmann vermied die im Mitreissen von Lanthan und in der Löslichkeit des Baryumsulfats liegenden Fehler durch vorhergehendes Ausfällen des Lanthans mit Ammoniumoxalat. In 3 Versuchen wurden auf 1·3106 Lanthanoxyd 2·8085 Baryumsulfat erhalten, woraus La = 138·82 folgt.

Einige weitere Angaben von Czudnowicz und Hermann mögen nur erwähnt werden, da sie von keinem Belang sind.

Mit sorgfältig gereinigtem, namentlich von Didym freiem Material führte Zschiesche 6 Versuche aus; 5·697 Substanz gaben 1·2895 Wasser ab und liessen beim Weissglühen 2·513 Lanthanoxyd, das frei von Schwefelsäure war; es folgt, mit Schwankungen um mehrere Einheiten,

La = 135·9. Aus Ercks Daten, dass 1·1785 Lanthansulfat 0·6723 Oxyd gaben, folgt La = 135·5, aus dem Verhältnis 0·4018 Lanthanoxyd auf 0·8815 Baryumsulfat La = 135·3.

Höhere Zahlen erhielt Marignac. Durch direktes Weissglühen gaben in 2 Versuchen 4·4492 Sulfat 2·5614 Oxyd (La = 138·9), durch Fällen mit Ammoniumoxalat 6·1498 Sulfat 3·5380 Oxyd, La = 138·7, im Mittel La = 138·8. Noch etwas höher ist das Resultat, welches Cleve durch Umwandlung des Oxydes in Sulfat erhielt. In 5 Versuchen gaben 9·7170 Oxyd 16·8645 Sulfat, woraus mit geringen Abweichungen La = 139·3 folgt.

Durch Versuche, welche Brauner in jüngster Zeit ausführte, ist dies Resultat zuerst bestätigt worden. Aus 2·68400 Oxyd erhielt er 4·66296 Sulfat, also La = 138·87. Als Brauner indessen später das Lanthan reiner darstellen lernte, erhielt er kleinere Zahlen, 138·06 bis 138·45.

Das wahre Atomgewicht des Lanthans ist somit offenbar nicht bekannt; es liegt möglicherweise noch unter 138.

Neuerdings giebt Cleve dasselbe zu 138·02 ± 0·02 an (O = 15·963), was in unseren Einheiten 138·55 giebt, in guter Uebereinstimmung mit Brauner. Man wird also mit einiger Sicherheit setzen können

La = 138·5.

§ 33. Lithium.

Arfvedson, Schw. 22, 93. 1818. — Vauquelin, A. ch. ph. 7, 284. 1818. — Gmelin, Gilb. 59, 238. 1818. — Stromeyer, Schweigg. 33, 373. 1821. — Kralowanszky, Schweigg. 54, 231. 1827. — Hermann, Pogg. 15, 480. 1829. — Berzelius, Jahresber. 10, 96. 1830. — Hagen, Pogg. 48, 361. 1839. — Mallet, Sill. (2) 22, 349. 1857 u. ib. 28, 349, auch L. A. 101, 370 u. 113, 244. 1860. — Troost, A. ch. ph. (3) 51, 108. 1862; L. A. 123, 384; C. rend. 54, 366. 1862. — Diehl, L. A. 121, 93. 1862. — Stas, Unters. 279.

Wie aus dem Litteraturverzeichnis ersichtlich, ist das Atomgewicht des Lithiums ausserordentlich oft Gegenstand der Untersuchung gewesen; auch sind für kein Atomgewicht so wechselnde Werte gefunden worden, wie für Lithium.

Der Entdecker des neuen Metalls, Arfvedson, analysierte das Lithiumsulfat und das Chlorlithium; aus seinen Daten folgt Li = 10·32 und 10·12; die Analysen des Lithiumsulfats, welche gleich darauf von Vauquelin und von Gmelin bekannt gemacht wurden, gaben Li = 9·23 und Li = 10·80. Kralowanszky erhielt auf dem gleichen Wege Li = 10·47 und aus anderen Bestimmungen, deren Einzelheiten er nicht angiebt, Li = 10·71.

Alle diese Untersuchungen schienen unzweifelhaft darzuthun, dass das Atomgewicht des Lithiums um 10 liegen müsse. Als 1829 Hermann

aber die Mitteilung machte, dass die Zahl fast auf die Hälfte reduziert werden müsse, indem seine Analysen des Lithiumkarbonats ihm 60·98 % CO_2 gegeben hatten, woraus Li = 6·08 folgt, während Lithiumsulfat 74·00 % SO_3 enthalte, woraus Li = 6·06, fühlte sich Berzelius auf Hermanns Bitte veranlasst, auch seinerseits die Frage nach dem Atomgewicht des Lithiums in betracht zu ziehen. Er erhielt aus 4·4545 Lithiumkarbonat 6·653 Sulfat und aus 1·874 des letzteren 3·9985 Baryumsulfat, woraus Li = 6·64 und = 6·60 folgt. Es war also festgestellt, dass die älteren Autoren zu grosse Zahlen, wahrscheinlich infolge eines Natrongehalts in ihren Präparaten, gefunden hatten, indessen war die Differenz zwischen Hermann und Berzelius doch noch gross genug. Eine Analyse des Lithiumsulfats, welche Hagen 1839 ausführte, gab Li = 6·54, der Zahl von Berzelius nahe kommend.

Richtigen Werten nähern wir uns erst bei Mallet, dessen erste Analysen des Chlorlithiums in 2 Versuchen aus 15·7832 LiCl 53·3707 AgCl ergaben, woraus Li = 6·950 folgt. In einer dritten Bestimmung erforderten 3·9942 LiCl zur Fällung 10·1702 Silber, Li = 6·938.

Später hat Mallet eine andere Methode versucht, deren Zuverlässigkeit indessen in Zweifel gezogen werden muss. Er fällte Lösungen von Lithiumsulfat mit Chlorbaryum und bestimmte die Menge des letzteren, welche zur vollständigen Beendigung der Reaktion erforderlich war. Um sich gegen den Fehler zu schützen, der in dem Mitreissen von Lithiumsulfat durch den niederfallenden schwefelsauren Baryt liegt, stellte er ähnliche Versuche mit Natriumsulfat und Magnesiumsulfat an, bestimmte mit Hülfe der bekannten Atomgewichte dieser Stoffe die empirischen Äquivalente des Chlorbaryums und berechnete mit dem Mittelwert seiner Versuche das Atomgewicht des Lithiums unter der Voraussetzung, dass beim Lithiumsulfat der Fehler zwischen denen liege, welche beim Natrium- und beim Magnesiumsulfat begangen werden. Dem auf diese Weise erhaltenen Atomgewicht kann man selbstverständlich keine Bedeutung zuschreiben.

Aus Analysen des Lithiumkarbonats, deren Einzelheiten nicht mitgeteilt sind, erhielt Troost Li = 6·5. In einer späteren Revision seiner Untersuchung gelangte er zu grösseren Werten. Es gaben 4·059 LiCl 13·720 AgCl, woraus Li = 6·969 folgt. In kohlensaurem Lithium wurden in 2 Versuchen 1·636 CO_2 auf 2·752 Substanz gefunden: Li = 7·008, und endlich aus 1·217 Lithiumkarbonat 1·808 Sulfat erhalten: Li = 7·130.

Die Zahlen weichen noch um 2 % von einander ab; sie haben keine ausschlaggebende Bedeutung, sondern dienten nur zur Bestätigung einer

vortrefflichen Arbeit von K. Diehl, durch deren Ergebnisse Troost zu seiner Revision veranlasst war. Diehl war von Lithiumkarbonat ausgegangen, dessen Reinheit spektroskopisch geprüft und verbürgt war, und hatte dasselbe in einem geeigneten Apparat mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; die Kohlensäure ergab sich aus dem Verlust. In 4 Versuchen verbraucht er 15·5533 g Karbonat und fand 9·2414 CO_2; das Atomgewicht folgt daraus Li = 7·025. Die Zahl ist so gut wie identisch mit 7·0303, welche aus den oben mitgeteilten Daten von Stas folgt. Wir haben daher Li = 7·030 ± 0·004.

§ 34. Magnesium.

Berzelius, Gilb. 40, 255. 1812; Lehrb. 3, I, 130. 1827. — Gay-Lussac, A. ch. ph. 13, 308. 1819. — Scheerer, Pogg. 69, 536 u. 70, 407. 1846. — Svanberg u. Nordenfeldt, J. pr. Ch. 45, 474. 1848. — Jacquelain, A. ch. ph. (3) 32, 202. 1850. — Marchand u. Scheerer, J. pr. Ch. 50, 385. 1850; ib. 76, 427. 1859. — Bahr, J. pr. Ch. 56, 310. 1852. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 187. 1859. — Marignac, Fres. 23, 133. 1884; aus Arch. phys. nat. (3) 10. 1883.

1. Das Atomgewicht des Magnesiums wurde von Berzelius nach einer Methode bestimmt, nach welcher späterhin die meisten Versuche gemacht worden sind, durch die Analyse des Sulfats. Er erhielt aus 10 g $MgSO_4$ 19·43 g $BaSO_4$ und daher Mg = 23·91. Ferner gaben 5 g Magnesiumoxyd 14·742 Magnesiumsulfat, woraus Mg = 25·10; indessen bemerkt Berzelius selbst, dass der letzte Versuch nicht zuverlässig sei. Gay-Lussac erhielt bei seiner Analyse des Bittersalzes aus 16·205 g krystallisierten Salzes mit 51·448 % Wasser 15·345 g Baryumsulfat, woraus Mg 23·46, Berzelius bei einer späteren Synthese des Magnesiumsulfats aus 100 Teilen MgO 293·985 $MgSO_4$, woraus Mg = 24·23 folgt.

2. Scheerer, welcher 1846 die Analyse des Magnesiumsulfats wiederholte, giebt in seiner ersten Veröffentlichung nicht die unmittelbar erhaltenen Daten, sondern nur die berechnete Menge Schwefelsäure (SO_3), die im Mittel aus 4 Versuchen 66·603 ergab. Es würde daraus Mg = 24·15 folgen. Berzelius machte Scheerer darauf aufmerksam, dass das Baryumsulfat Magnesiumsalz mitreisse; das fand sich bestätigt, und Scheerer gab unter Berücksichtigung dieser Eigentümlichkeit die Zahlen 2·0065 $MgSO_4$ und 3·8855 $BaSO_4$, woraus Mg = 24·31 sich berechnet.

Jacquelain führte die Analyse des Magnesiumsulfats durch heftiges Weissglühen aus und erhielt aus 1·466 $MgSO_4$ 0·492 MgO, sowie aus letzterem durch Eindampfen mit Schwefelsäure wieder 1·466 $MgSO_4$. Das Atomgewicht folgt Mg = 24·44.

3. Noch höher war das Resultat der Versuche von Svanberg und Nordenfeldt, welche Magnesiumoxalat, $MgC_2O_4 + 2H_2O$, durch Glühen in

Magnesia überführten, und in einer zweiten Versuchsreihe die Magnesia in Sulfat. Vier Versuche der ersten Art gaben aus 26·2298 $MgC_2O_4 + 2H_2O$ einen Rückstand von 7·1781 MgO, 3 Versuche der zweiten Art aus 5·4754 MgO 16·2444 $MgSO_4$. Aus beiden Reihen folgt dasselbe Atomgewicht Mg = 24·70 und 24·71. Eine sehr naheliegende Zahl wurde endlich von Bahr durch die Synthese von Magnesiumsulfat aus Magnesia erhalten, welche aus dem Olivin eines sibirischen Meteoriten stammte; in 3 Versuchen gaben 4·8181 $MgSO_4$ 14·2730 Sulfat und daraus Mg = 24·80.

4. Angesichts all dieser Verschiedenheiten unternahm Scheerer im Verein mit Marchand eine ausgedehnte Untersuchung über das fragliche Atomgewicht. Zur Verwendung gelangte natürliches Magnesiumkarbonat, und zwar der Magnesit von Frankenstein, welcher nach ihren Analysen nur 0·009 bis 0·05 Proz. Verunreinigungen enthielt. Gewogene Mengen des Karbonats wurden andauernd bei 300° getrocknet, bis sie von allem Wasser befreit waren (die geringe Menge Kohlensäure, welche dabei entwich, wurde aufgefangen und in Rechnung gebracht) und alsdann durch heftiges Weissglühen zersetzt. Es bleiben hierbei stets noch geringe Mengen Kohlensäure im Rückstande; auch diese wurden gesondert bestimmt und in Rechnung gebracht. Nach Anbringung dieser Korrektionen beträgt die Menge des angewendeten Karbonats 203·1277 g, die der rückständigen Magnesia 96·7977 g als Summa von 11 Versuchen; das Atomgewicht des Magnesia ist daher Mg = 24·056 mit Abweichungen zwischen 23·97 und 24·10.

Neun Jahre später entdeckte Scheerer im Frankensteiner Magnesit einen früher übersehenen Kalkgehalt von 0·18 bis 0·27 Prozent. Bringt man diesen in Rechnung, so erniedrigt sich das Atomgewicht auf 24·022 bis 24·008, im Mittel Mg = 24·015.

5. Schliesslich sind noch die Versuche von Dumas zu erwähnen, der vergebens versuchte, die gewohnte Methode der Silbertitrierung auf Magnesiumchlorid anzuwenden. Obwohl die angewendeten Proben alle im Chlorwasserstoffstrom erhitzt waren, gaben sie sehr wechselnden Chlorgehalt, aus dem sich Atomgewichte zwischen 24·38 und 24·94 berechnen. Infolge der hier besonders einflussreichen Fehlerquellen der Methode sind die erhaltenen Werte alle zu hoch.

Eine Feststellung, welches das richtige Atomgewicht sei, stösst hier auf besondere Schwierigkeiten. Die älteren Bestimmungen geben sämtlich Werte, die höher sind als Mg = 24·0. Es ist möglich, dass die Ursache davon ein Kalkgehalt in den benutzten Präparaten ist, dessen Abscheidung bekanntlich Schwierigkeiten macht, und der das Atomgewicht

erhöhen würde. Im allgemeinen schenkte man bis jetzt der Bestimmung von Marchand und Scheerer das grösste Zutrauen, und es ist in der That kaum eine Fehlerquelle denkbar, welche das Atomgewicht der Magnesia bei diesen Versuchen erniedrigen könnte. Andererseits war der eine von beiden, Marchand, ein eifriger Vertreter der Proutschen Hypothese ganzzahliger Atomgewichte und daher seinen Resultaten gegenüber nicht vollkommen objektiv.

In allerneuester Zeit ist endlich die Unsicherheit, welche über das Atomgewicht des Magnesiums bestand, beseitigt worden. Marignac hat in 10 Versuchen eine Magnesia in das Sulfat verwandelt und in 13 anderen aus dem Sulfat durch starkes Erhitzen wieder Magnesia hergestellt. In der ersten Reihe erhielt er aus 16·0263 Magnesia 47·8015 Sulfat, und daher Mg = 24·380 mit Abweichungen von 24·36 bis 24·40. Die zweite Reihe gab aus 59·4763 Sulfat 19·9379 Magnesia, also Mg = 24·374 zwischen 24·35 und 24·41. Das Gesamtmittel ist

$$Mg = 24{\cdot}376.$$

§ 35. Mangan.

Berzelius, Afh. i Fys. III, 149; cit. in Schweigg. 7, 76. 1813 und in Berz. Jahresber. 9, 135. — Arfvedson, Schweigg. 42, 202. 1824. — Turner, Pogg. 14, 211. 1828. — Brandes, Pogg. 32, 255. — Hauer, Wien. Ak. Ber, 25, 124; J. pr. Ch. 72, 360. 1857. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 150. 1859. — Schneider, Pogg. 107, 605. 1859. — Dewar u. Scott, Chem. Centr. 1883, 262; aus Chem. News. 47, 98. 1883. — Marignac, Fres. 23, 125. 1884; aus Arch. phys. nat. (3) 10, 5 u. 193. 1883.

1. Die älteren Angaben von Berzelius rühren von einem Oxydationsversuch her, der „zu einer Zeit angestellt war, als man an die multiplen Proportionen noch nicht dachte". Es hatten 0·5075 g Metall 0·7225 Oxyd gegeben, welches Berzelius als Mn_2O_3 ansah. Es folgt daraus Mn = 56·66. Berzelius machte später selbst darauf aufmerksam, dass sein Oxyd wahrscheinlich Sauerstoff beim Glühen verloren hatte, woher die Zahl zu hoch ausgefallen war. Nachdem auch Arfvedson durch die Analyse des Manganchlorürs einen kleineren Wert, 56·00, erhalten hatte, ergab sich aus den Untersuchungen von Turner und den im Anschluss an dieselben ausgeführten von Berzelius, dass die alte Zahl erheblich reduziert werden musste.

Turners Resultate waren ziemlich schwankend. Mangankarbonat gab 8·43 Prozent Wasser und 34·72 Prozent Kohlensäure, somit Mn = 56·05; Manganoxydul, durch Glühen von Manganoxyd im Wasserstoffstrom hergestellt, gab aus 13·855 g 29·37 $MnSO_4$, also Mn = 55·50; Manganchlorür endlich 28·42 AgCl aus 12·47 Substanz, also Mn = 54·94. Berzelius wiederholte den letzten Versuch und erhielt in 2 Bestimmungen

auf 7·271 $MnCl_2$ 16·544 AgCl, woraus Mn = 55·14. Alle diese Daten sind wegen der Anwesenheit von Sauerstoff im Manganchlorür zu hoch, ebenso wie die gelegentliche Bestimmung von Brandes, welche auf 57·1 führt.

2. Bei der von Berzelius angegebenen Zahl blieb man in der Folge stehen, und sie wurde nahezu bestätigt, als Hauer 1857 das Atomgewicht des Mangans auf dieselbe Weise bestimmte, wie beim Cadmium, nämlich durch Reduktion des Sulfats zu Sulfid in einem Strom von Schwefelwasserstoff. In 9 Versuchen gaben 45·4088 Sulfat 26·1588 Sulfid, woraus Mn = 54·907 folgt; die grössten Abweichungen sind 54·96 und 54·84. Indess wurden Hauers Resultate bald in Zweifel gezogen. Dass Dumas bei der Chlorbestimmung im Manganchlorür höhere Zahlen erhielt, kann nicht Wunder nehmen; er fand in 5 Versuchen 11·8593 $MnCl_2$ äquivalent mit 20·3335 Ag, also Mn = 56·34 mit sehr geringen Abweichungen in der zweiten Dezimale. Aber durch eine fast gleichzeitig von Schneider veröffentlichte Doppelreihe von Versuchen wurde eine kleinere Zahl wahrscheinlich gemacht. Die fragliche Abhandlung enthält zwei Versuchsreihen; eine von Rawak, Reduktion des Manganoxyduloxyds Mn_3O_4 im Wasserstoffstrom zu Manganoxydul und Auffangen des Wassers, welche im Mittel von 6 Versuchen Mn = 54·02, zwischen 53·88 und 54·10 schwankend ergab, und die andere, von Schneider selbst durchgeführt, in der Verbrennung des Manganoxalats und Bestimmung der Kohlensäure und des Wassers nach Art der Elementaranalyse bestehend. Das Wasser war Krystallwasser, welches sich nicht entfernen liess, ohne dass Zersetzung eintrat; das Manganoxalat, MnC_2O_4, selbst enthält keinen Wasserstoff. In 4 Versuchen wurden aus 12·0270 $MnC_2O_4 + 2H_2O$, 5·9395 CO_2 und 2·4415 H_2O erhalten, woraus Mn = 54·02 sich ergiebt, mit Abweichungen zwischen 54·00 und 54·04.

Es ist schwer, zwischen Hauers und Schneiders Zahlen, die hier allein in Frage kommen, zu entscheiden. Schneider freilich vermutet, dass Hauers Resultat durch die Bildung von Manganoxysulfid erhöht worden ist, andererseits hat aber die Bestimmung des Atomgewichts von Kobalt, welche Schneider nach einer analogen Methode ausgeführt hatte, unzweifelhaft falsche, wenn auch damals zu hohe Zahlen, ergeben.

3. In neuester Zeit ist indessen die Frage zu gunsten Hauers entschieden worden. Zunächst haben Dewar und Scott acht Analysen des Silberpermanganats ausgeführt, deren Einzelheiten mir leider nicht zugänglich sind; das Mittel derselben (O = 16) beträgt Mn = 55·038.

Ferner ist von Marignac eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt worden, die ein gleiches Resultat ergeben haben. Manganoxydul, aus dem

Superoxyd durch Reduktion in Wasserstoff erhalten, wurde in das Sulfat übergeführt. Dabei ergab sich eine kleine Unsicherheit wegen der Spuren von Oxyd, die in dem Oxydul stets enthalten sind. Marignac brachte dafür eine Korrektion an, die jedenfalls zu gross ist; das Mittel der korrigierten und nicht korrigierten Werte wird der Wahrheit am nächsten kommen. Vier Versuche ergaben aus 10·6730, korr. 10·6647, Oxydul, 22·6875 Sulfat, und daher das Atomgewicht Mn = 55·205, korr. 55·020, so dass man als Mittel hat Mn = 55·113. Nimmt man schliesslich das Mittel der Zahlen von Hauer, Scott und Dewar und Marignac, so folgt mit grosser Annäherung Mn = 55·02.

§ 36. Molybdän.

Berzelius, Schweigg. 22, 52. 1818 und 23, 187. 1818. — Svanberg und Struve, J. pr. Ch. 44, 301. 1848. — Berlin, J. pr. Ch. 49, 444. 1850. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 142. 1859. — Delafontaine, J. pr. Ch. 95, 138. 1865. — Debray, C. rend. 66, 732. 1868. — Liechti u. Kämpe, L. A. 169, 360. 1873. — Rammelsberg, B. B. 10, 1776. 1877.

1. Schon die ältesten Versuche von Berzelius haben Zahlenwerte für das Atomgewicht des Molybdäns gegeben, welche der Wahrheit sehr nahe kommen. Es gaben 10 g Bleinitrat 11·068 g Bleimolybdat, woraus Mo = 95·5 folgt. Ausserdem führt Berzelius Versuche von Bucholz an, welcher aus natürlichem Molybdänglanz mit 1 % Gangart 288 bis 290 Prozent Baryumsulfat erhalten hatte; hieraus kommt Mo = 95·6.

2. Bei Gelegenheit einer grösseren Arbeit über Molybdänverbindungen stellten Svanberg und Struve zahlreiche Versuche an, um das Atomgewicht des Molybdäns zu revidieren, konnten jedoch nur eine sie befriedigende Methode ausfindig machen, die indessen nichts weniger, als vorzüglich genannt werden kann. Sie besteht in der Umwandlung von Molybdänsulfid, MoS_2, in Molybdänsäure, MoO_3, durch Rösten. Die Methode hat den fundamentalen Nachteil, dass aus einer geringen Differenz eine grosse Zahl erschlossen werden muss, und leidet nicht nur unter den Fehlern der Versuche, sondern auch unter denen einer ungenauen Bestimmung der beiden in betracht kommenden Atomgewichte O und S. Die Autoren stellten 7 Versuche an, bei denen in Summa aus 9·4985 MoS_2 8·5247 MoO_3 gewonnen wurden, es folgt daraus Mo = 93·16. Der Mittelwert hat gar keine Zuverlässigkeit, da die einzelnen Daten von 83 bis 103 schwanken. Eine zweite Reihe von Bestimmungen des Kohlensäureverlustes, welchen gewogene Mengen Molybdänsäure beim Schmelzen mit Natriumkarbonat verursachten, ist unbrauchbar, da Natriumkarbonat schon für sich in der Glühhitze Kohlensäure verliert.

Zu einer naheliegenden Zahl, Mo = 92·18, gelangte um dieselbe Zeit

Berlin durch die Analyse des molybdänsauren Ammons $(NH_4)_4O_2(MO_3)_5 + 3H_2O$, denn in 4 Versuchen gaben 29·4887 g Substanz 24·0580 Molybdänsäure.

Auch Delafontaine giebt an, das Atomgewicht des Molybdäns wie Svanberg und Struve gefunden zu haben, ohne aber Genaueres mitzuteilen.

3. Abweichend von diesen Zahlen, und der alten Bestimmung von Berzelius nahekommend sind die Ergebnisse der Bestimmungen von Dumas, der diesmal nicht die gewohnte Chlormethode anwandte, sondern Molybdänsäure durch Weissglühen im Wasserstoffstrom zu Metall reduzierte. In 5 Versuchen gaben 2·473 g MoO_3 1·649 g metallisches Molybdän, woraus Mo = 96·05 mit Abweichungen zwischen 95·41 und 96·32 folgt. Ähnliche Versuche stellte später Debray an, dessen Resultate zwischen die Grenzen der von Dumas erhaltenen fallen, aber besser übereinstimmen; drei Versuche gaben aus 22·455 MoO_3 14·947 Mo, also Mo = 95·56 im Mittel, während die Einzeldaten 95·30, 95·54, 95·73 sind.

4. Endlich sind die Analysen der von Liechti und Kämpe untersuchten Molybdänchloride zu erwähnen, welche von L. Meyer berechnet worden sind. Benutzbar erwiesen sich die Analysen des Di-, Tetra- und Pentachlorids, bei denen sowohl der Chlorgehalt als Chlorsilber, wie auch der Molybdängehalt als Sulfid, MoS_2, ermittelt wurde. Nachstehend folgt eine Übersicht:

								Atomgewicht Mo	
3	Versuche	0·7007 $MoCl_2$	gaben	1·2005 AgCl	und	0·6702	MoS_2	96·43	95·82
2	„	0·6049 $MoCl_4$	„	1·4598	„	—	„	95·62	96·23
2	„	0·8276 $MoCl_5$	„	2·1687	„	0·4855	„	96·26	95·98

Die Atomgewichte der ersten Spalte sind aus dem Vergleich zwischen Molybdänchlorid und Chlorsilber, die der zweiten aus Chlorsilber und Molybdänsulfid berechnet. Die Zahlen schwanken stark; die äussersten Abweichungen sind aber noch grösser, sie betragen 95·16 bis 97·03. Das allgemeine Mittel ist 96·08 ± 0·10; es kommt zufällig der Zahl von Dumas sehr nahe.

Ganz ohne Angabe der Einzelzahlen teilt Rammelsberg mit, dass er bei der Reduktion von Molybdänsäure Mo = 96·18 bekommen habe, wofür er 96 setzt.

Als Mittel der Versuche von Dumas, Debray und Liechti und Kämpe folgt, auf 0·1 — 0·2 unsicher, Mo = 95·9.

§ 37. Natrium.

Berzelius, Gilb. 37, 433. 1811. — Penny, Phil. trans. 129, 13. 1839. — Pelouze, C. rend. 20, 1047. 1845; J. pr. Ch. 35, 77. 1845. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 182. 1859. — Stas, Unters. 270. 1867.

Die ersten Atomgewichtsbestimmungen dieses Elements, welche Berzelius ausführte, bezogen sich auf metallisches Natrium, das als Amalgam durch Elektrolyse gewonnen war und durch Salzsäure in Chlornatrium übergeführt wurde. Der Versuch, welchem Berzelius am meisten Zutrauen schenkt, gab auf 0·439 Na 1·118 NaCl; es folgt daraus Na = 22·9, sehr nahe der Wahrheit. Ferner fällte er 5 g Chlornatrium mit Silberlösung und erhielt 12·23 AgCl, woraus Na = 23·6 folgt.

Einen fast absolut richtigen Wert fand Penny im Jahre 1839 durch Zersetzung von Natriumchlorat mittelst Salzsäure und Wägung des erhaltenen Chlornatriums. In 4 Versuchen gaben 404·186 g $NaClO_3$ 222·016 g NaCl; das Atomgewicht des letzteren folgt daraus zu 58·498 und das des Natriums Na = 23·045. Stas hat 23·057.

Gegenüber diesem sehr zuverlässigen Wert kommt dem späteren, von Pelouze erhaltenen, nur noch historische Bedeutung zu. Im Mittel von 3 Versuchen entsprachen sich 51·414 NaCl und 100 Silber. Es folgt Na = 22·985. Besser mit Stas' Zahl stimmt das Ergebnis der 7 Versuche von Dumas, 28·7875 NaCl gegen 53·1375 Ag, welches als Mittelwert Na = 23·024 ergiebt. Als Hauptwert muss natürlich der von Stas gefundene angesehen werden:

$$Na = 23{\cdot}0575 \pm 0{\cdot}0041\,.$$

§ 38. Nickel.

Rothoff, cit. von Berzelius, Schweigg. 22, 329. 1818. — **Berzelius**, Schweigg. 32, 170. 1821. — **Erdmann** u. **Marchand**, J. pr. Ch. 55, 202. 1852. — **Dumas**, A. ch. ph. (3) 55, 149. 1859. — **Schneider**, Pogg. 101, 387. 1857 und ib. 107, 616. 1859. — **Marignac**, Jahresber. 1857, 225, Anmerkung. — **Russell**, L. A. 126, 331. 1863; J. chem. soc. (2) 7, 494. 1869. — **Sommaruga**, Wien. Ak. Ber. 54, 50. 1866; J. pr. Ch. 100, 113. 1867. — **Winkler**, Fres. 6, 18. 1867. — **Lee**, Sill. (3) 2, 44. 1871, cit. aus Clarke, Const. of Nat. V, 172. — **Baubigny**, C. red. 97, 951. 1883.

1. Mit dem Atomgewicht des Nickels haben sich, wie das Litteraturverzeichnis ausweist, fast sämtliche Autoren beschäftigt, welche das des Kobalts zu bestimmen unternahmen, und zwar besonders im Interesse der Frage, ob die beiden Atomgewichte gleich oder verschieden sind.

Die alten Bestimmungen von Rothoff (Ni = 59·1) und Berzelius (Ni = 56·5) mögen nur flüchtig erwähnt werden; ebenso genügt die Mitteilung, dass Erdmann und Marchand bei Reduktionsversuchen, die ihnen selbst nicht befriedigend erschienen, Ni zwischen 58·2 und 58·6 gefunden haben, und dass sie Ni = 58·2 für den wahrscheinlicheren Wert halten. Schneider fand als Resultat von 4 Analysen des Nickeloxalats, wobei je in einer Probe die Kohlensäure nach Verbrennung des Salzes, in der anderen der Metallgehalt ermittelt wurde, Ni = 58·06; Marignac zog diese

Zahl in Zweifel; er gab an, bei der Analyse des Nickelsulfats Ni = 58·4 bis 59·0, bei der des Chlorids Ni = 58·80 bis 59·28, also im Mittel etwa 59·0 erhalten zu haben, ohne jedoch Einzelheiten mitzuteilen. Dadurch sah sich Schneider veranlasst, seine Analysen mit neuen Präparaten zu wiederholen; das Resultat war dasselbe, Ni = 58·05.

An Nickelchlorür, welches teilweise aus Nickel und Königswasser und nachmaliges längeres Trocknen im glühenden Chlorwasserstoffstrom, teilweise aus Nickelschwamm und trockenem Chlor erhalten war, machte Dumas 5 Bestimmungen nach der Silbermethode. Die einzelnen Werte schwanken sehr wenig, zwischen 58·98 und 59·02, das Gesamtmittel (11·3283 $NiCl_2$ und 18·8185 Ag) ergiebt genau Ni = 59·00.

2. Russell hat nach denselben Methoden wie beim Kobalt gearbeitet; er stellte Nickeloxydul durch starkes Glühen von Oxyd im Kohlensäurestrom dar und reduzierte dasselbe durch Wasserstoff zu Metall. In 13 Versuchen gaben 28·5943 NiO 22·4730 Ni; das Atomgewicht folgt daraus Ni = 58·74, identisch mit dem nach derselben Methode gefundenen Atomgewicht des Kobalts. Auch prüfte Russell das Ergebnis auf dieselbe Weise, wie beim Kobalt, durch Messung des Wasserstoffs, den Salzsäure aus gewogenen Mengen Metall entwickelt, und erhielt für 100 Ni im Mittel von 14 Versuchen 3·411 Wasserstoff, woraus Ni = 58·63 folgt.

3. Sommaruga versuchte zu derselben Zeit, das Atomgewicht des Nickels durch die Analyse des Kaliumnickelsulfats, $NiSO_4.K_2SO_4 + 6H_2O$ zu bestimmen; er hatte diese Verbindung gewählt, weil sie bei 100° kein Krystallwasser abgiebt. In 6 Versuchen gaben 10·7226 g Substanz 11·4495 Baryumsulfat, woraus Ni = 58·18 sich berechnet. Da unter den Versuchsumständen das Gewicht des Baryumsulfats leicht zu gross (durch Mitreissen löslicher Salze) gefunden wird, so repräsentiert der Wert eine untere Grenze. Zu derselben Zeit veröffentlichte Winkler seine Versuche, die er analog denen mit Kobalt durch Reduktion von neutralem Goldchlorid mittelst metallischen Nickels ausführte. Auf 1·9918 g Nickel wurden 4·4057 g Gold erhalten, woraus Ni = 59·29, übereinstimmend mit dem auf gleichem Wege gefundenen Atomgewicht des Kobalts.

4. Endlich ist von Lee[1]) ebenso wie beim Kobalt das Atomgewicht des Nickels durch die Analyse organischer Doppelcyanide bestimmt worden. Zur Verwendung gelangte die Brucinverbindung $(C_{23}H_{27}N_2O_4)_6Ni_3(CN)_{12} + 10H_2O$ und die Strychninverbindung $(C_{21}H_{23}N_2O_2)_6Ni_3(CN)_{12} + 8H_2O$; erstere gab im Mittel von 6 Versuchen Ni = 58·01 zwischen

[1]) Gleichfalls nach Clarke citiert.

57·82 und 58·23 schwankend, die zweite gleichfalls im Mittel von 6 Versuchen Ni = 58·07, mit 57·75 und 58·51 als extremste Werte.

Eine Zusammenstellung der erhaltenen Zahlen zeigt die grosse Verschiedenheit derselben. Es fanden:

Erdmann und Marchand 1852	Ni = 58·2	(ungefähr)
Schneider 1857	58·06	
Marignac 1857	59	(ungefähr)
Dumas 1859	59·00	
Russell 1863	58·74	
„ 1867	58·63	
Sommaruga 1866	58·18	
Winkler 1867	59·29	
Lee 1871	58·04	

Von den 5 Autoren, welche die Atomgewichte von Kobalt und Nickel an analogen Verbindungen und nach gleichen Methoden bestimmt haben, fanden Schneider und Lee sie verschieden, Dumas, Russell und Winkler gleich. Es lässt sich somit nicht einmal entscheiden, ob Gleichheit der Atomgewichte stattfindet oder nicht. Eine begründete Wahl unter den vorhandenen Bestimmungen lässt sich auch kaum ohne Widerspruch treffen. Zieht man in betracht, dass die Zahl von Dumas, wie in den meisten Fällen, wahrscheinlich höher als das wirkliche Atomgewicht ist, und dass die von Sommaruga vermutlich zu klein bestimmt wurde, so wird man setzen können Ni = 58·5.

In neuester Zeit hat Baubigny durch die Kalcination des Sulfats, wobei Oxyd bleibt, das Atomgewicht Ni = 58·35 gefunden, indem in zwei Versuchen 11·7540 Sulfat 5·1920 Oxyd gaben. Da die Methode in anderen Fällen zu guten Resultaten geführt hat, so kann man die erhaltene Zahl beibehalten, um so mehr, als sie mit dem obigen Mittel nahe übereinstimmt.

§ 39. Niobium.

Rose, Pogg. 104, 439. 1858. — Hermann, J. pr. Ch. 68, 73. 1856. — Blomstrand, Acta Univ. Lund 1846, cit. aus Clarke, 247. — Marignac, Arch. phys. nat. (2) 23, 258. 1865. Lieb. Supp. 4, 287. 1866.

Bekanntlich gelang es Rose nicht, eine vollständige Einsicht in die chemischen Verhältnisse des Niobiums zu gewinnen. Was er als Niobchlorid analysierte, war vermutlich Oxychlorid; berechnet man seine Resultate unter dieser Voraussetzung, so folgt annähernd Nb = 94.

Die Bestimmungen Hermanns sind nur der Vollständigkeit wegen citiert. Blomstrand erhielt aus 3 Chlorbestimmungen im Pentachlorid Nb = 96·67, aus 11 Wägungen der Niobsäure aus dem Chlorid Nb = 96·16. Andere Analysen von Natriumniobat machen ihm Nb = 95 wahrscheinlich.

Die zahlreichen Analysen des Kaliumniobiumoxyfluorids, welche Marignac ausgeführt hat (etwa 20), hält er selbst nicht für genau; ich berechne sie daher nicht, sondern teile den vom Autor als wahrscheinlich angesehenen Wert 94 mit. Von drei Analysen des Niobchlorids werden nur die Prozente mitgeteilt, 65·255 Chlor und 49·365 Niobsäure. Aus dem Verhältnis zwischen Substanz und Niobsäure folgt Nb = 94·30, aus dem zum Chlor Nb = 94·13, so dass man als Mittel Nb = 94·2 annehmen mag.

§ 40. Norwegium.

Dahll. Berl. Ber. 12, 1732. 1879.

Ein sehr wenig bekanntes, dem Wismuth äusserst ähnliches Metall, das nur in dem Verhalten des Oxyds gegen Kali, Ammonium- und Natriumcarbonat, in denen es löslich ist, Unterschiede zeigt, und angenähert das Atomgewicht 218·9 (Oxyd = No_2O_3) besitzt. Es ist wahrscheinlich, dass dem Oxyde die Formel NoO zukommt, wodurch das Atomgewicht wird No = 156.

§ 41. Osmium.

Berzelius, Pogg. 13, 531. 1828. — Fremy, A. ch. ph. (3) 12, 515. 1844.

Berzelius erhielt aus 1·3165 Kaliumosmiumchlorid durch Reduktion mit Wasserstoff einen Rückstand, der 0·936 g wog und 0·401 Chlorkalium gab. Daraus folgt Os = 198·9 und 200·3, Mittel Os = 199·6.

Fremy giebt an, dass 0·365 g Osmium 0·117 g Sauerstoff bei der Bildung von Osmiumsäure aufnehmen. Daraus folgt Os = 200. In Ermangelung genauer Daten mag gesetzt werden Os = 200.

§ 42. Palladium.

Berzelius. Schweigg. 7, 66. 1813; — Pogg. 13, 455. 1828.

Ueber das Atomgewicht des Palladiums haben wir eine alte Angabe von Berzelius, dass 1·2723 Quecksilber 0·7073 Palladium aus der Lösung des Chlorids reduzieren, woraus Pd = 111·2 folgt, und eine neuere, die Reduktion des Kaliumpalladiumchlorids durch Wasserstoff betreffend. Von letzter Art sind zwei Versuche gemacht worden; zur Berechnung des Atomgewichts können, da das Salz nicht trocken war, nur die Verhältnisse zwischen Palladium und Chlorkalium im Reduktionsrückstande dienen, welche 0·575 : 0·809 und 0·851 : 1·192 sind. Daraus folgt Pd = 105·59 und 106·06 und im Mittel

Pd = 105·90.

§ 43. Phosphor.

Berzelius, Gilb. 38, 200. 1811; Schweigg. 23, 119. 1818. — Dulong, A. ch. ph. 2, 141. 1816. — Pelouze, C. rend. 20, 1047. 1845. — Jacquelain,

C. rend. 33, 693. 1852. — Schrötter, A. ch. ph. (3) 38, 131. 1853. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 171. 1859.

Berzelius versuchte anfänglich durch die Analyse und Synthese von Baryum-, Blei- und Silberphosphat zum Atomgewicht des Phosphors zu gelangen, indess ohne genügendes Resultat; die einzige Methode, welche er brauchbar fand, war die Fällung von Gold- und Silberlösungen durch Phosphor. In 3 Versuchen erhielt er so Atomgewichte zwischen 31·17 und 31·33, die dem wahren recht nahe kommen, näher sowohl als die Bestimmung von Dulong, dass 100 Teile Phosphor 649·1 Teile Pentachlorid geben ($P = 27 \cdot 3$), wie auch die von Pelouze, welcher 42·74 Phosphortrichlorid äquivalent 100 Silber fand ($P = 32 \cdot 3$).

Jacquelains Abhandlung ist ein Muster, wie Atomgewichte nicht bestimmt werden sollen; seine Resultate schwanken zwischen 20 und 48.

Dagegen ist die fast gleichzeitig publizierte Arbeit von Schrötter die massgebende für das Atomgewicht des Phosphors geworden. Schrötter verbrannte amorphen Phosphor im Sauerstoffstrom und sublimierte das entstandene Phosphorsäureanhydrid mehrfach in einer Atmosphäre von Sauerstoff um, um alle niederen Oxydationsstufen in P_2O_5 überzuführen. Zehn gut übereinstimmende Versuche gaben im Mittel $P = 31 \cdot 025$ mit Abweichungen zwischen 30·936 und 31·061.

Obwohl Dumas später 5 Versuche publiziert hat, welche nach der Silbermethode $P = 31 \cdot 122$ ergaben (11·454 PCl_3 entsprechen 26·978 Silber), so liegt doch kein Grund vor, das Resultat Schrötters zu ändern, wir behalten somit

$$P = 31 \cdot 025.$$

§ 44. Platin.

Berzelius, Schweigg. 7, 60. 1813; Pogg. 8, 177. 1826; Pogg. 13, 469. 1828. — Andrews, L. A. 85, 255. 1853. — Seubert, L. A. 207, 1. 1881.

Berzelius ist mehrfach auf das Atomgewicht des Platins zurückgekommen, wobei er zu Anfang Werte erzielte, die der Wahrheit viel näher kamen, als die späteren. Im Jahre 1813 reduzierte er eine Platinchloridlösung mit Quecksilber und erhielt auf 17·626 des letzteren 8·511 Platin, woraus $Pt = 193 \cdot 2$ folgt; 1826 analysierte er das Platinchlorür und fand darin 73·3 % Platin, woraus $Pt = 194 \cdot 7$ folgt. Für den zuverlässigsten Wert hielt er indessen einen 1828 aus der Analyse des Kaliumplatinchlorids berechneten; letzteres wurde im Wasserstoffstrome gelinde geglüht, wobei es 4Cl als HCl verliert, und einen Rückstand von Platin und Chlorkalium lässt, in welchem die beiden Anteile durch Wasser getrennt werden können. Berzelius fand, dass 6·918 Kaliumplatinchlorid einen Gewichtsverlust von 2·024 erlitten, während

der Rückstand auf 2·822 Platin 2·135 Chlorkalium enthielt. Da das Salz nicht wasserfrei war, so lässt sich von den gegebenen Daten nur das Verhältnis zwischen KCl und Pt benutzen, aus welchem Pt = 197·18 folgt.

Von Andrews rührt eine Angabe her, dass er aus dem Chlorgehalt des Kaliumplatinchlorids, welches er mittelst Zink zersetzte, Pt = 197·86, 197·68, 198·12, Mittel 197·89 gefunden habe. Details fehlen gänzlich.

2. Schliesslich haben wir eine vorzügliche Untersuchung von Seubert über das fragliche Atomgewicht. Seubert benutzte teils Platinsalmiak, teils Kaliumplatinchlorid und stellte mit Präparaten von verschiedener Darstellung im Ganzen 44 Versuche an, die beim Platinsalmiak teils sich auf die Bestimmung des Platingehalts, teils auf die des gesamten Chlors bezogen; beim Kaliumplatinchlorid wurde Chlorkalium und Platin im Rückstande gesondert ermittelt, in einzelnen Fällen auch die Menge des durch Wasserstoff austreibbaren Chlors (Cl_4).

Da die Daten der mit grösster Sorgfalt ausgeführten Versuche von Seubert selbst mit umsichtiger Berücksichtigung der Fehlerquellen berechnet sind, so kann ich mich hier begnügen, das auf unsere Einheiten bezogene Atomgewicht des Autors als endgültiges aufzunehmen. Es ist

$$Pt = 194 \cdot 83$$

und die Unsicherheit beträgt weniger, als eine Einheit nach dem Komma.

§ 45. Quecksilber.

Sefström, cit. von Berzelius, Schweigg. 22, 328. 1818. — Turner, Phil. trans. 1833, 530. — Erdmann und Marchand, J. pr. Ch. 31, 395. 1844. — Millon, A. ch. ph. (3) 18, 345. 1846; J. pr. Ch. 37, 70. 1846. — Svanberg, J. pr. Ch. 45, 472. 1848.

1. Über das Atomgewicht des Quecksilbers ist man nie innerhalb so weiter Grenzen im Zweifel gewesen, wie über das vieler anderen Elemente. Schon die ältesten, von Berzelius benutzten Analysen des Quecksilberoxyds von Sefström, welche auf 100 Quecksilber 7·93 Sauerstoff gaben, wichen nicht sehr von der Wahrheit ab; das Atomgewicht folgt hieraus Hg = 201·8.

Turner benutzte eine ganze Reihe verschiedener Methoden. Da sein Quecksilberoxyd aus Nitrat stets Spuren von Salpetersäure enthielt, benutzte er käufliches Oxyd „praec. per se“, d. h. durch Oxydation des Quecksilbers an der Luft bei höherer Temperatur erhaltenes. In 2 Versuchen fand er auf 288·855 Quecksilber 22·921 Sauerstoff, somit Hg = 200·94. Im Quecksilberchlorid fand er 225·684 Quecksilber auf 79·156

Chlor. Die Versuchszahlen sind nicht angegeben; das Atomgewicht folgt zu Hg = 202·15.

Wahrscheinlich hat ein Chlorverlust stattgefunden, da das Chlorid erst durch Kalk zerlegt wurde. Nach derselben Methode gab Calomel 271·767 Quecksilber und 47·796 Chlor, also Hg = 201·58. Zuverlässiger erscheint eine dritte Versuchsreihe, bei welcher Quecksilberchlorid mittelst Zinnchlorür zu Metall reduziert wurde. Es waren 117·872 Quecksilber neben 41·87 Chlor gefunden worden, also Hg = 199·61.

2. In grossem Massstabe und mit besonderer Vorsicht führten Erdmann und Marchand ihre Zerlegungen des Quecksilberoxyds aus. Um einer Absorption des Sauerstoffs durch das flüssige Quecksilber vorzubeugen, verbrannten sie das Oxyd mit Zuckerkohle, und um die letzten Spuren Quecksilberdampf aufzufangen, legten sie eine Röhre mit Blattgold vor. In 5 Versuchen erhielten sie aus 380·5744 Oxyd 352·4079 Metall, woraus Hg = 200·19, zwischen 199·99 und 200·37 schwankend, folgt. Ferner analysierten sie auf ähnliche Weise Quecksilbersulfid, um das Atomgewicht des Schwefels zu finden; wir thun besser, die Versuche umgekehrt für Quecksilber zu benutzen, da das Atomgewicht des Schwefels durch Stas viel genauer bekannt ist. Es gaben 177·1664 Quecksilbersulfid 152·7450 Metall; daraus folgt Hg = 200·54 zwischen 200·44 und 200·67.

Dieser Wert wurde unmittelbar darauf von Svanberg und von Millon bestätigt. Beide analysierten Quecksilberchlorid durch Glühen mit Kalk und Kohle und wogen das überdestillierte Metall. Svanberg erhielt in 3 Versuchen aus 37·2261 $HgCl_2$ 27·4709 Hg, somit Hg = 199·63, während Millon in 4 Versuchen ohne Angabe der speziellen Zahlen 73·845 Proz. Quecksilber im Chlorid fand, also Hg = 200·20.

Als endgültiger Wert soll das Mittel der beiden Untersuchungen von Erdmann und Marchand benutzt werden Hg = 200·36.

§ 46. Rhodium.

Berzelius, Schweigg. 22, 317. 1818; Pogg. 13, 435. 1828. — Jörgensen, J. pr. Ch. 27, 486. 1883.

Berzelius bestimmte das Atomgewicht des Rhodiums ebenso, wie das der anderen Platinmetalle, durch Zersetzung der Alkalidoppelchloride in der Hitze im Wasserstoffstrome. Das Doppelsalz Na_3RhCl_6 gab in zwei Versuchen aus 0·849 Substanz 0·230 Metall und 0·387 NaCl unter Verlust von 0·232 Chlor. Wir legen der Berechnung wieder am besten das Verhältnis zwischen Metall und Chlornatrium zu grunde, und erhalten Rh = 104·4.

Die Analyse des Kalisalzes K_2RhCl_5 gab das Verhältnis Rh:2KCl in 2 Versuchen gleich 1·270:1·819, woraus Rh = 104·2.

Neuerdings hat Jörgensen einige Analysen des Chloropurpureorhodiumchlorids, $Cl_2(Rh_2\ 10NH_3)Cl_4$, sowie des Bromobromids ausgeführt, aus denen Rh = 103·05, zwischen 102·92 und 103·18 folgt. Ich berechne die Versuche nicht speziell, da der Autor sie als vorläufige bezeichnet. Bis auf weiteres wird zu setzen sein

$$Rh = 103{\cdot}05.$$

§ 47. Ruthenium.

Claus, Pogg. 65, 218; J. pr. Ch. 34, 435. 1845.

Das Atomgewicht des Rutheniums wurde von Claus nach der von Berzelius eingeführten Methode, Analyse der Doppelchloride, bestimmt. In 3 Versuchen gaben 3·089 Substanz, im Chlorstrome getrocknet, 0·888 Metall und 1·276 Chlorkalium. Da die Zusammensetzung des Doppelsalzes durch K_2RuCl_5 ausgedrückt ist, so folgt unter Benutzung des Verhältnisses Ru:2KCl

$$Ru = 103{\cdot}8.$$

§ 48. Rubidium.

Bunsen, Pogg. 113, 339. 1861. — Piccard, J. pr. Ch. 86, 454. 1862. — R. Godeffroy, L. A. 181, 189. 1875.

Das Atomgewicht des Rubidiums ist von vornherein von dem Entdecker des neuen Alkalimetalls, R. Bunsen, sehr annähernd richtig bestimmt worden. In 4 Versuchen gaben 4·7164 Chlorrubidium 5·5957 Chlorsilber, woraus Rb = 85·41. Auf dieselbe Weise bestimmte bald darauf J. Piccard und später R. Godeffroy das Atomgewicht; ersterer erhielt in 4 Versuchen aus 5·0793 RbCl 6·0257 AgCl, letzterer aus 7·7354 RbCl 9·1722 AgCl. Aus den Zahlen von Piccard folgt Rb = 85·42, aus denen von Godeffroy Rb = 85·48. In Summa ist von allen drei Autoren 17·5311 RbCl verbraucht und 20·7936 AgCl erhalten worden, woraus mit einer Unsicherheit von einigen Einheiten der zweiten Stelle hinter dem Komma

$$Rb = 85{\cdot}44.$$

§ 49. Samarium, Yttrium β und Decipium.

Marignac, Ann. ch. ph. (5) 20, 554. 1880. — Delafontaine, C. rend. 93, 63. 1881. — Cleve, C. rend. 97, 95. 1884.

Ungenügend bekannte Erden, die wahrscheinlich noch nicht vollständig getrennt sind.

Für Samarium findet Cleve Sm = 150·0 (Sm_2O_3), einen naheliegenden Wert giebt auch Brauner an. Daneben existiert nach Cleve ein anderes Metall, dem Cleve den von Delafontaine benutzten Namen Decipium zu geben vorschlägt, und dessen Atomgewicht (Dp_2O_3) er zu ungefähr

171 schätzt. Marignacs Yttrium β hat ein anderes Atomgewicht (149), stimmt also mit dem Samarium Cleves überein.

Von den genannten Stoffen scheint das Samarium hinlänglich festgestellt zu sein; bei der Überführung des Oxyds in das Sulfat erhielt Cleve in 6 Versuchen aus 7·4192 Oxyd 12·5355 Sulfat, woraus in unseren Einheiten folgt

$$Sm = 150 \cdot 15.$$

§ 50. Scandium.

Nilson, Berl. Ber. 13, 1439. 1880; C. rend. 91, 118. 1880.

Nilson fand neben dem Ytterbium ein Element von bedeutend geringerem Atomgewicht, das ihm in 4 Versuchen aus 1·2574 Erde 3·4753 Sulfat gab; für das Scandium (Erde $= Sc_2O_3$) folgt hieraus $Sc = 44 \cdot 09$.

§ 51. Schwefel.

Berzelius, Gilb. 37, 249 u. 325; ib. 38, 164. 1811; Schweigg. 23, 112. 1818. — Turner, Phil. trans. 1833, 539; L. A. 13, 15. 1835. — Erdmann und Marchand. J. pr. Ch. 31, 395. 1844. — Berzelius, Pogg. 65, 319. 1845; Berz. Jahresber. 1845, 38. — Svanberg und Struve, J. pr. Ch. 44, 320. 1848. — Struve, L. A. 80, 203. 1851. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 147. 1859. — Stas, Unters. 214. 1860.

1. Zu den ersten Atomgewichten, welche Berzelius bestimmte, gehört das des Schwefels. Die Methode bestand in der Feststellung des Verhältnisses zwischen dem Gewichte des Sauerstoffs und des Schwefels, welches von gleichen Mengen Blei gebunden wurde; 10 g Blei nehmen 0·765 Sauerstoff und 1·555 Schwefel auf, woraus $S = 32 \cdot 53$ folgt. Der Wert weicht ziemlich stark von der Wahrheit ab; etwas näher kommen derselben spätere Wiederholungen der Versuche ($S = 31 \cdot 90$) und analoge mit Silber, welche $S = 32 \cdot 14$ gaben.

Im Jahre 1818 schlug Berzelius einen anderen Weg ein; indem er Blei in Bleisulfat verwandelte. Im Mittel von 4 Versuchen gaben 10 g Blei 14·6420 Sulfat, woraus $S = 32 \cdot 048$, fast vollkommen genau folgt; Berzelius berechnete indessen, infolge des nicht genau bekannten Atomgewichts des Bleis $S = 32 \cdot 186$.

2. Die Versuche von Turner sind unter Blei mitgeteilt worden; berechnet man auf Grundlage des richtigen Atomgewichts $Pb = 206 \cdot 911$ seine Synthesen des Bleisulfats, so folgt $S = 32 \cdot 046$ und $32 \cdot 066$.

Auch die Analysen des Quecksilbersulfids von Erdmann und Marchand sind unter Quecksilber erwähnt; die Autoren zogen aus denselben den Schluss, dass das Atomgewicht des Schwefels genau 32 sei. Berzelius, der in der Hypothese Prouts, dass die Atomgewichte der Elemente Multipla von dem des Wasserstoffs sind, eine grosse Gefahr sah, erhob

sich gegen die Zulässigkeit dieser Behauptung; er stellte seine früheren Versuche zusammen und leitete aus ihnen S = 32·128 ab. Eine naheliegende Zahl erhielt er auch bei neuen Versuchen, bei welchen Chlorsilber durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom in Schwefelsilber übergeführt wurde. Drei Versuche, deren Einzelheiten nicht angegeben sind, führten zu S = 32·112.

Svanberg und Struve führten bald darauf einen gleichen Versuch aus, der indessen nicht vollständig gelang; 5·5967 Chlorsilber gaben 4·8345 Schwefelsilber, woraus S = 31·85 folgen würde. Später nahm Struve allein die Untersuchung nach einer vortrefflichen Methode auf; er zersetzte Silbersulfat durch Glühen im Wasserstoffstrom und erhielt in 6 Versuchen aus 49·7087 Sulfat 34·4121 Metall, woraus S = 31·958 folgt.

Dumas führte 1859 Synthesen des Schwefelsilbers aus, und erhielt in 5 Versuchen auf 112·1943 Silber 128·8288 Sulfid, woraus S = 32·006.

Alle diese Daten würden es wahrscheinlich machen, dass man das Atomgewicht des Schwefels genau = 32·000 zu setzen habe, da sie z. T. unter, z. T. über diesem Werte liegen. Durch die oben mitgeteilten Arbeiten von Stas wissen wir aber zuverlässig, dass die wirkliche Zahl grösser ist, und zwar

$$S = 32{\cdot}0626 \pm 0{\cdot}0042.$$

§ 52. Selen.

Berzelius, Schweigg. 23, 332. 1818. — Mitscherlich u. Nitzsch, Pogg. 9, 627. 1827. — Sacc, A. ch. ph. (3) 21, 119. 1847. — Erdmann und Marchand, J. pr. Ch. 55, 202. 1852. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 186. 1859. — Ekman u. Pettersson, Berl. Ber. 9, 1210. 1876.

1. Die Schwierigkeiten, welche Berzelius bei der Atomgewichtsbestimmung des Selens fand, veranlassten ihn zur Wahl einer eigentümlichen Methode, zur Überführung von Selen in das Tetrachlorid. Ein Gramm Selen gab 2·79 $SeCl_4$, und letzteres, mit Wasser zersetzt und mit Silberlösung gefällt, lieferte 7·2285 Chlorsilber. Aus dem ersten Datum folgt Se = 79·23, aus dem zweiten 79·35; Berzelius schenkte der ersten Zahl das grössere Zutrauen. Eine Analyse des Selensilbers gab auf 1·888 Substanz 1·844 Chlorsilber, woraus Se = 77·94, eine auf selenigsaurem Baryt auf 2 g Substanz 1·765 Baryumsulfat und somit Se = 79·10.

2. Bei Gelegenheit der Entdeckung der Selensäure sind von Mitscherlich und Nitzsch einige Analysen zur Atomgewichtsbestimmung des Selens ausgeführt worden. Aus 2·6545 selensaurem Kali erhielten sie 1·7655 Chlorkalium, was Se = 82·02 giebt.

Nicht weniger wechselnde Resultate erhielt 1847 Sacc bei einer

ausgedehnten Arbeit, deren Gesamtergebnis für das Atomgewicht des Selens gleich Null ist. Er erhielt

a) aus	161·850	Se	227·250	SeO_2	in 3 Versuchen	Se = 80·42
b) aus	8·6897	SeO_2	6·1805	Se	in 3 „	Se = 78·64
c) aus	2·7613	$BaSeO_3$	2·4427	$BaSO_4$	in 4 „	Se = 78·46
d) aus	1·9002	Ag_2SeO_3	1·7303	Ag_2SO_4	in 2 „	Se = 78·61
e) aus	3·3013	$PbSeO_3$	3·0645	$PbSO_4$	in 3 „	Se = 71·47

Aus solchen Resultaten lässt sich kein Mittel ziehen.

3. Erdmann und Marchand haben die Analyse des Selenquecksilbers in ähnlicher Weise wie die des Schwefelquecksilbers durch Destillation mit metallischem Kupfer ausgeführt. Im Mittel von drei wenig abweichenden Versuchen erhielten sie 71·733 Proz. Quecksilber, welches, unter Annahme von Hg = 200·36 den Wert Se = 78·95 ergiebt. Auch Schrötter macht die Angabe, dass er Se = 78·6 gefunden habe, ohne jedoch irgend welche Einzelheiten mitzuteilen.

Im Jahre 1859 wiederholte Dumas die Versuche von Berzelius über die Bildung des Selentetrachlorids. In 7 Versuchen gaben 12·462 Selen 34·723 Chlorid, woraus Se = 79·41 resultiert.

4. Endlich ist 1876 durch Ekman und Pettersson das Atomgewicht des Selens bestimmt worden. Die Autoren versuchten eine grosse Zahl von Methoden, ohne zu befriedigenden Resultaten zu gelangen, und blieben zuletzt bei zweien stehen, Analyse des selenigsauren Silberoxyds und des Selendioxyds, und zwar schenken sie den nach der zweiten Methode ausgeführten Versuchen das grösste Zutrauen. In 7 Versuchen gaben 47·2537 Ag_2SeO_3 29·7501 Ag, woraus Se = 79·01 folgt, mit Abweichungen von 78·90 bis 79·16.

Die Versuche mit Selendioxyd, welche in ziemlich grossem Massstabe angestellt worden sind, zeigen in der That bessere Übereinstimmung; in 5 Versuchen gaben 99·4299 SeO_2 70·7841 Se, woraus Se = 79·070, schwankend zwischen 79·060 und 79·110. Wir können somit als wahrscheinlichsten Wert den aus den letzten Versuchen von Ekman und Pettersson folgenden annehmen

Se = 79·07.

§ 53. Silber.

Da das Atomgewicht des Silbers fast ausnahmslos gleichzeitig mit dem des Chlors bestimmt worden ist, so weise ich auf den § 16, welcher die betreffenden Untersuchungen enthält, zurück.

Stas' Zahl ist, wie angegeben,

Ag = 109·9376.

§ 54. Silicium.

Berzelius, Gilb. 36, 89. 1810; Schweigg. 23, 277. 1818. — Stromeyer,

Gilb. 37, 335. 1811; ib. 38, 329. 1811. — Pelouze, C. rend. 20, 1047. 1845; J. pr. Ch. 35, 73. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 129. 1859. — Schiel, L. A. 120, 94. 1861.

1. Noch bevor das Silicium in reinem Zustande bekannt war, versuchte Berzelius durch Oxydation siliciumhaltigen Eisens auf einem ziemlich umständlichen Umwege zur Kenntnis des Sauerstoffgehalts der Kieselsäure und dadurch zum Atomgewicht des Siliciums zu gelangen. Er fand einen Sauerstoffgehalt von 56·6 Proz., somit Si = 36·6, ziemlich abweichend vom richtigen Wert. Stromeyer, welchem es gelang, ein siliciumreicheres Eisen zu gewinnen, erhielt richtigere Zahlen auf diesem Wege; zuerst Si = 28·80, später Si = 27·27.

Später hat sich Berzelius mit dem Atomgewicht des Siliciums viel Mühe gegeben, ohne zu befriedigenden Resultaten zu gelangen. Ein künstlich dargestelltes Thonerdesilicat gab auf 1·389 SiO_2 1·132 Al_2O_3 und 1·6 KCl, woraus, wenn man den Sauerstoffgehalt der Säure gleich dem der Basen setzt, Si = 31·59 folgen würde. Ebensowenig befriedigende Resultate gab die Analyse des Ichthyophtalms von Utö. Aus der Analyse des Kieselfluorbaryums berechnete Berzelius einen Sauerstoffgehalt von 51·98 Proz., also Si = 29·56, während die Oxydation von Silicium einen Sauerstoffgehalt von 51·28 bis 51·92 Proz., also Si = 29·63 bis 30·40 ergab;[1]) Berzelius nimmt Si = 29·7 an.

2. Späterhin sind nach dem Vorgange von Pelouze noch von Dumas Analysen des Chlorsiliciums nach der Methode von Gay-Lussac mit titrierter Silberlösung gemacht worden. Schiel analysierte gleichfalls Chlorsilicium, sammelte und wog aber das Chlorsilber. Pelouze fand in 2 Versuchen, dass 2·621 $SiCl_4$ 6·6445 Silber fällten, woraus Si = 28·48. Dumas hält von seinen Versuchen nur 2 für stimmfähig; aus dem Verhältnis 4·463 zu 11·3415 folgt Si = 28·06.

Eine identische Zahl erhielt Schiel; ihm gaben in 2 Versuchen 1·9830 Chlorsilicium 6·695 Chlorsilber, somit Si = 28·06, und wir können dies übereinstimmende Resultat als endgültig ansehen, ohne demselben indessen grosse Bedeutung beizumessen, da es nur nach einer Methode gefunden ist. Si = 28·06.

§ 55. Stickstoff.

Berzelius, Gilb. 37, 444. 1811; ib. 38, 173. 1811. — Berzelius u. Dulong, A. ch. ph. 15, 386. 1820. — Turner, Phil. trans. 1833, 537. — Penny, Phil. trans. 1839, 20. — Dumas und Boussingault, C. rend. 1841. 1005. — Svanberg, Berz. Jahresber 22, 38. 1842. — Marignac, L. A. 59, 289. 1843. — Pelouze, C. rend. 20, 1047. 1845. — Regnault, C. rend. 20, 974. 1845; Pogg. 65, 395. 1845. — Stas, Unters. 322. 1860—1865.

[1]) Lehrb. 3, 118. 1827.

1. Die Methoden, welche zur Bestimmung des Atomgewichts des Stickstoffs gedient haben, beruhen entweder auf der Analyse von Ammoniakverbindungen oder Nitraten, oder auf der Bestimmung des spezifischen Gewichts des Stickstoffgases. Letztere Methode hat im vorliegenden Falle insofern weniger bedenkliches (vgl. S. 43), als Stickstoff und Sauerstoff, die hier zu vergleichen sind, beide dem Boyleschen Gesetze mit grosser Annäherung folgen.

Die ersten Versuche von Berzelius bezogen sich auf die Analyse von Salmiak durch Silber und führten zu N = 14·66 und 14·22. Später führte er mit Dulong eine Wägung des Stickstoffgases aus, welche ihm N = 14·16 gab, eine Zahl, die weiterhin lange benutzt wurde, obwohl sie durch die Versuche von Turner und Penny zweifelhaft gemacht worden war. Turner erhielt in 2 Versuchen aus 222·884 Silbernitrat 188·050 Chlorsilber, woraus N = 14·012 und aus 311·601 Baryumnitrat 278·185 Sulfat (3 Versuche), woraus N = 14·03 folgt. Weniger gut war die Überführung des Bleinitrats in das Sulfat gelungen, welche zu der Zahl 14·13 führt.

2. Penny bewirkte die Überführung von Kaliumchlorat in Kaliumnitrat; in 4 Versuchen gaben 291·439 des ersteren 240·553 Nitrat, woraus N = 14·013. Sieben Umwandlungen von Chlorkalium in Kaliumnitrat, bei denen das Verhältnis 420·064 zu 569·756 erhalten wurde, führen zu N = 14·033, sieben umgekehrte Überführungen von Kaliumnitrat in Chlorkalium zu 448·270 : 330·496, und daraus identisch N = 14·033.

Auch an Natriumsalzen wurden entsprechende Versuche durchgeführt.

318·245 $NaClO_3$	gaben	254·226 $NaNO_3$	in 3	Versuchen	N = 14·027
341·616 $NaNO_3$	„	234·931 NaCl	in 6	„	N = 14·022
387·636 NaCl	„	563·708 $NaNO_3$	in 7	„	N = 14·030

Endlich folgt aus der Beziehung zwischen Silber und Silbernitrat, 337·134 zu 530·810 N = 14·005, und aus der zwischen Silbernitrat und Chlorsilber, 476·045 : 401·663 N = 14·004. Die Gewichte sind von Penny nicht auf den leeren Raum reduziert worden; führt man diese Rechnung aus, die bei den Versuchen mit den Kalium- und Natriumverbindungen keinen grossen Einfluss hat, so erhält man Atomgewichte, die dem von Stas bestimmten, 14·041, noch näher kommen; aus den letzten Versuchen z. B. 14·038 und 14·026. Die bewundernswerte Genauigkeit von Pennys Arbeiten ist keineswegs durch komplizierte Vorrichtungen erreicht worden. Einige Rundkolben, ein Sandbad und eine Wage bilden den ganzen Apparat, dessen sich Penny bediente, und dennoch stehen seine Ergebnisse kaum den besten nach, die wir besitzen.

Trotz ihrer Güte sind Pennys Resultate nur wenig beachtet worden.

Berzelius nahm keine Rücksicht auf dieselben, sondern behielt sein Atomgewicht bei und liess erst, als die Wägungen des Sauerstoff- und Stickstoffgases von Dumas und Boussingault erschienen, welche aus den spezifischen Gewichten 1·1057 und 0·972 N = 14·066 ergaben, durch Svanberg eine Reihe von Bestimmungen ausführen, welche sich auf die Zusammensetzung des Bleinitrats beziehen. In 4 Versuchen ergaben sich 67·4016 Proz. Bleioxyd, woraus N = 13·905 folgt.

3. Zwei weitere Untersuchungen von Pelouze und Marignac über die Beziehung zwischen Silber und Chlorammonium lassen sich nicht mit Sicherheit benutzen, da das nicht genau bekannte Atomgewicht des Wasserstoffs in die Rechnung tritt. Setzt man es = 1, so folgt aus beiden Reihen übereinstimmend N = 14·037. Ausserdem folgt aus Marignacs 5 Synthesen des Silbernitrats (463·607 zu 729·859) N = 13·98.

Der obige Einwand trifft auch die von Stas ausgeführten Versuche über die Beziehung zwischen Chlorammonium und Silber, welche oben unter dem Atomgewicht des Sauerstoffs Erwähnung gefunden haben.

Endlich mögen noch die Gaswägungen von Regnault angeführt werden. Aus Sauerstoff 1·10563 und Stickstoff 0·97137 folgt N = 14·056, sehr nahe der Wahrheit entsprechend.

Das endgültige Atomgewicht des Stickstoffs folgt aus den oben berechneten Untersuchungen von Stas zu

$$N = 14{\cdot}0410 \pm 0{\cdot}0037.$$

§ 56. Strontium.

Stromeyer, Schweigg. 19, 228. 1816; Rose, cit. von Stromeyer ib. — Pelouze, C. rend. 20, 1047. 1845. — Marignac, Bibl. univ. Févr. 1858 cit. aus J. pr. Ch. 74, 214. 1858. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 191. 1859.

1. Das Atomgewicht des Strontiums ist zuerst von Stromeyer durch die Analyse des Karbonats bestimmt worden. Ältere Versuche, die er nicht für hinlänglich genau hält, hatten ihm 29·45 Proz. CO_2 ergeben (Sr = 89·38), spätere aus 0·5 g Karbonat im Mittel 75·54 ccm Kohlensäure, bei 0° und 76 cm Druck gemessen, oder, da 1 ccm CO_2 0·0019653 g wiegt, 0·14846 g; das Atomgewicht ergiebt sich hieraus zu Sr = 88·19. Gleichzeitig führt Stromeyer an, dass Rose aus 100 Chlorstrontium 181·25 Chlorsilber erhalten habe, was Sr = 87·21, fast genau richtig, ergiebt.

Zwei Versuche von Pelouze nach der Silbermethode gaben das Verhältnis zwischen Chlorstrontium und Silber 3·690 zu 5·022, woraus Sr = 87·70.

2. Marignac arbeitete nach derselben Methode. Zu jedem Versuch wurden 5 g krystallisiertes Salz, $SrCl_2 + 6H_2O$, verwendet, welche 2·9722, 2·9716, 2·9717, Mittel 2·9718 $SrCl_2$ gaben und 4·0490, 4·0500, 4·0490,

Mittel 4·0493 Silber verbrauchten. Das Atomgewicht folgt zu Sr = 87·526.

Andere Versuche Marignacs über die Umwandlung von Chlorstrontium in Sulfat werden nach des Autors Vorgange am besten durch den Vergleich des von gleichen Substanzmengen gelieferten Sulfats und verbrauchten Silbers ausgeführt. Es entsprechen sich, von 10 g $SrCl_2$ ausgehend, 8·1010 Silber und 6·887, 6·8855, 6·884, Mittel 6·8855 $SrSO_4$, woraus Sr = 87·417.

Dumas endlich hat wasserfreies, im Chlorwasserstoffstrome umgeschmolzenes Chlorstrontium mit Silber titriert. Ich nehme von 11 Versuchen die den Reihen B und C zugehörigen 7 zusammen, da zu denselben das Material mit grösserer Sorgfalt gereinigt war; 34·5565 $SrCl_2$ erforderten 47·063 Silber, woraus Sr = 87·604. Nehmen wir aus den Versuchen von Marignac und Dumas das Mittel, so erhalten wir

Sr = 87·52.

§ 57. Tantal.

Gahn, Berzelius u. Eggertz, Schweigg. 16, 437. 1816. — Berzelius, Pogg. 4, 14. 1825. — Hermann, J. pr. Ch. 65, 82. 1855; ib. 70, 193. 1857. — Rose, Pogg. 99, 78. 1856. — Blomstrand, J. pr. Ch. 97, 38. 1866. — Marignac, Bibl. univ. 23; Iuillet. 1865; L. A. Supp. 4, 351. — Deville, C. rend. 56, 894.

1. Berzelius, Gahn und Eggertz hielten die graue Masse, die beim Glühen der Tantalsäure mit Kohle erhalten wird, für das Metall, während es das Tetroxyd ist. Berechnet man ihre Analysen, bei denen 26·875 Ta_2O_5 25·484 Ta_2O_4 gaben, so folgt Ta = 146, sehr weit von der Wahrheit entfernt. Später versuchte Berzelius durch Überführung des Schwefeltantals Ta_2S_4 in Tantalsäure mittelst Rösten das Atomgewicht zu bestimmen. Er berechnete eine ganz falsche Zahl, da er das Sulfid für analog der Säure zusammengesetzt hielt. Berechnet man seine Angabe, dass 99·75 Sulfid 89·33 Säure gaben, so folgt Ta = 166·3, gleichfalls noch recht unrichtig.

Auch Roses Analysen des Tantalfluorids, von denen er nur zwei für entscheidend hält, geben ein zu kleines Resultat; 2·931 Chlorid zu 6·015 Chlorsilber und daraus Ta = 172·1, weil sein Chlorid noch Niobverbindungen enthielt. Das gleiche gilt von den vielfältigen Analysen Hermanns, aus denen er das (für die gegenwärtig angenommene Zusammensetzung der Tantalsäure, Ta_2O_5 umgerechnete) Atomgewicht Ta = 173·0 ableitet, und die nicht den Stempel unbedingter Zuverlässigkeit tragen.

2. Die besten Bestimmungen rühren von Marignac her, welcher die

Alkalidoppelfluoride analysierte. Da das Atomgewicht des Fluors nicht mit genügender Sicherheit bekannt ist, so lege ich den Rechnungen das Verhältnis von Tantalsäure zu Kaliumsulfat, welche aus dem Salz K_2TaFl_7 gleich 56·59 : 44·29 im Mittel von 4 Versuchen bestimmt worden ist. Es folgt daraus das als endgültig anzunehmende Atomgewicht

$$Ta = 182 \cdot 75.$$

§ 58. **Tellur.**

Berzelius, Schweigg. 6, 311. 1812; Pogg. 28, 395. 1833. — v. Hauer, Wien. Ak. Ber. 25, 135. 1857; J. pr. Ch. 73, 98. 1858. — Wills, Journ. Chem. Soc. 1879, 705 cit. aus Clarke, Const. of Nat. V, 181. — Brauner, Berl. Ber. 16, 3055. 1883.

1. Bei seinen ersten Versuchen erhielt Berzelius aus 3 g Tellur 3·745 Dioxyd, woraus Te = 128·9 folgt. Von den späteren genaueren Versuchen sind nur die berechneten Atomgewichte angegeben; das Mittel der 3 Versuche ist in unseren Einheiten Te = 128·34.

2. Hauer analysierte das Kaliumtellurbromid, K_2TeBr_6. Seine Angaben enthalten wunderlicherweise wohl die Mengen Substanz, die verwendet wurden, nicht aber die gefundenen Mengen Bromsilber, sondern Prozente desselben. Glücklicherweise sind die benutzten Atomgewichte angegeben, so dass sich das Bromsilber zurückberechnen lässt. Die Verhältnisse sind 16·299 : 26·792 als Summe von 5 Versuchen, woraus Te = 127·93, sehr nahe dem Resultat von Berzelius, folgt.

3. Nach beiden Methoden, sowohl der von Berzelius wie der von Hauer wiederholte Wills die Atomgewichtsbestimmung. Die Oxydation mit Salpetersäure gab 17·20071 TeO_2 aus 13·76876 Te, also Te = 128·38, die mit Königswasser 17·87731 : 14·30653, also Te = 128·21; aus der Summe aller 9 Versuche folgt Te = 128·30.

Die Wiederholungen der Versuche Hauers gaben auf 11·29175 Kaliumtellurbromid 18·58280 Bromsilber, was zu Te = 127·05. Wie man sieht, schwanken Will's Bestimmungen um eine ganze Einheit. Da bei der Hauerschen Methode das Atomgewicht eher zu gross als zu klein gefunden werden kann, so wird die Zahl 127 eher der Wahrheit nahe kommen, als die frühere.

Ganz neuerdings teilt B. Brauner mit, dass er eine Fehlerquelle gefunden habe, welche das Resultat von Berzelius zu hoch machte; seine Bestimmungen, die sich auf die Oxydation des Tellurs zu Dioxyd, die Umwandlung beider in basisches Sulfat, $Te_2O_4.SO_3$, und die Synthese des Tellurkupfers beziehen, ergaben Te = 124·94 bis 125·40, so dass einstweilen gesetzt werden kann:

$$Te = 125.$$

§ 59. Thallium.

Lamy, A. ch. ph. (3) 67, 410. 1862; L. A. 126, 81. — Werther, J. pr. Ch. 92, 197. 1864. — Hebberling, L. A. 134, 12. 1865. — Crookes, Phil. trans. 1873, 277.

1. Die ersten Atomgewichtsbestimmungen des Thalliums, welche Lamy ausführte, waren nicht sehr übereinstimmend. Es wurde das Sulfat und Chlorid analysiert; ersteres gab auf 3·423 Substanz 1·578 Baryumsulfat, also Tl = 204·79, letzteres in 3 Versuchen auf 10·824 Substanz 6·4835 Chlorsilber, also Tl = 203·94.

Werther, welcher kurz darauf einige Thalliumverbindungen untersuchte, bestimmte das Atomgewicht durch die Analyse des Jodthalliums, indem er letzteres mit Zink und Kalilauge, später mit ammoniakalischer Silberlösung zerlegte. Nach der ersten Methode gaben ihm 5 Versuche 3·693 Jodsilber auf 5·185 Jodthallium, also Tl = 202·9, nach der zweiten 3 Versuche 3·054 : 4·295, also Tl = 203·4. Die Zahlen bedeuten gegenüber denen von Lamy keinen Fortschritt.

Einige Analysen des Thalliumsulfats und -chlorids von Hebberling gaben nicht viel bessere Resultate. In 3 Versuchen wurden aus 3·4679 Thalliumsulfat 1·5998 Baryumsulfat, also Tl = 204·62 erhalten, in 2 Versuchen aus 0·8436 Chlorid 0·5069 Chlorsilber, also Tl = 203·19.

2. Die endgültige Feststellung des Atomgewichts Tl ist durch eine, leider nur nach einer Methode durchgeführte, im übrigen aber höchst sorgfältige Arbeit von Crookes bewerkstelligt worden; die Methode bestand in der Überführung des Metalls in das Nitrat. In 10 Versuchen wurden 2771·5730 Metall verbraucht und 3613·8739 Nitrat erhalten, woraus bis auf eine Einheit der zweiten Dezimale sicher folgt:

$$Tl = 204{\cdot}146.$$

§ 60. Thorium.

Berzelius, Pogg. 16, 398. 1829. — Chydenius, Pogg. 119, 55. 1863. — Delafontaine, Arch. ph. nat. (2) 18, 343. 1863; L. A. 131, 100. — Hermann, J. pr. Ch. 93, 114. 1864. — Cleve, Sv. Ak. Hand. 2, No. 6. 1874. — Nilson, Berl. Ber. 15, 2527. 1882.

1. Das Atomgewicht des Thoriums wurde von dem Entdecker desselben, Berzelius durch die Analyse des Sulfats bestimmt. Es gab eine unbestimmte Menge desselben mit Kali gefällt 0·6754 Thorerde, und aus dem Filtrat wurden 1·159 Baryumsulfat erhalten. Ein anderer Versuch gab 1·0515 ThO_2 und 1·832 $BaSO_4$, woraus Th = 237·16.

Von den Bestimmungen, welche Chydenius 1863 ausgeführt hat, liegen mir nur die berechneten Atomgewichte vor; als Mittel von Berzelius', Berlins und seinen Analysen des Thoriumsulfats, des Kaliumthoriumsulfats, des Acetats, Formiats und Oxalats ergiebt sich Th =

59·16 (Thorerde = ThO, O = 8), also nach der gegenwärtigen Formulierung (ThO_2, O = 16) Th = 236·64.

2. Delafontaine zersetzte Thoriumsulfat durch Glühen; in 3 Versuchen hinterliessen 3·152 Substanz 1·961 Thorerde, woraus Th = 231·64 sich ergiebt. Ferner wurden in 14 Versuchen aus dem bei 100° getrockneten Salz 52·51 Proz. Thorerde durch Fällen als Oxalat erhalten, andererseits im Mittel von 3 Versuchen 31·92 Proz. Schwefelsäure (SO_3). Da Delafontaine nicht angegeben hat, welche Atomgewichte von Ba und S er angenommen hat, so lassen sich seine Zahlen nicht scharf berechnen, sie geben etwa Th = 231·42.

Das gleiche gilt von einem Versuch, den Hermann angestellt hat. Es entsprechen sich 52·87 ThO_2 und 32·11 SO_3, somit ist Th = 231·64. Von den beiden Arbeiten, welche wir noch über das Atomgewicht des Thoriums besitzen, spricht die eine für das ältere, höhere Atomgewicht, die andere für das geringere. Cleve analysierte das Sulfat und das Oxalat, ersteres durch Glühen, letzteres durch eine Verbrennung nach Art der Elementaranalyse. Von den 6 Analysen des Sulfats liegen nur die Prozente ThO_2 vor, sie betragen im Mittel 62·423 und ergeben Th = 234·00. Das Oxalat enthielt etwas Wasser; es muss daher zur Berechnung das Verhältnis zwischen Thorerde und Kohlensäure, 3·1827 : 2·1059 als Summe von 4 Versuchen, benutzt werden; das Resultat ist Th = 234·00, identisch mit dem vorigen.

3. Im Gegensatz dazu führen die Bestimmungen von Nilson zu einer kleineren Zahl.

Durch fraktionierte Krystallisation war dafür gesorgt worden, das Material, wenn es nicht homogen war, in verschiedene Anteile zu zerlegen; die Atomgewichte derselben fanden sich gleich, es war somit die Einheitlichkeit gesichert. Die Versuche bestanden einerseits in der Wasserbestimmung des krystallisierten Sulfats $ThS_2O_8 + 9H_2O$, andererseits in der Bestimmung des Thorerdegehaltes im wasserfreien Sulfat. Sechs Versuche gaben auf 14·4785 g krystallisiertes Salz 3·9923 Wasser, woraus Th = 233·40. In 10 Versuchen wurde ferner aus 17·2905 wasserfreiem Sulfat 10·7672 Thorerde erhalten; das Atomgewicht ist hiernach Th = 232·30. Man wird daher nach Nilson Th = 232·8 setzen. Ob der Zahl eine grössere Bedeutung zukommt, als der von Cleve, ist zweifelhaft, da wegen der Grösse des Atomgewichts eine Verunreinigung mit Substanzen, welche dasselbe erhöhen, bei Cleve nicht vorauszusetzen ist, und der Unterschied beider Angaben daher nur auf analytische Fehler, die hier oder dort begangen sind, zurückgeführt werden kann. Man wird jedenfalls um weniger, als 0·5 Proz. irren, wenn man setzt: Th = 233.

§ 61. Thulium.

Cleve, C. rend. 91, 328. 1880.

Die frühere Erbinerde enthält nach Cleve die Oxyde dreier Metalle, Thulium, Erbium und Holmium, welche letztere mit Sorets Erde X und Delafontaines Philippium übereinstimmen soll. Durch Roscoe ist inzwischen die Nichtexistenz von Philippium nachgewiesen worden.

Für Thulium giebt Cleve das Atomgewicht 129·8 (Oxyd TuO) als Maximum, nicht als genauen Wert. Für die Formel Tu_2O_3 wäre Tu = 170·7 zu setzen. Die Zahl nähert sich sehr der für Decipium aufgestellten.

§ 62. Titan.

Rose, Gilb. 73, 135. 1823; Pogg. 15, 145. 1829. — Mosander, Berz. Jahresber. 10, 108. 1831. — Pierre, A. ch. ph. (3) 20, 257. 1847; J. pr. ch. 42, 65. 1847. — Demoly, C. rend. 25, 82. 1849; L. A. 72, 213. — Thorpe, Berl. Ber. 16, 3014. 1883.

1. Durch Rösten von 1·017 Schwefeltitan erhielt Rose 0·757 reine Titansäure, woraus Ti = 61·55. Indessen machte Rose selbst später darauf aufmerksam, dass das Schwefeltitan, welches durch Glühen von Titansäure im Schwefelkohlenstoffdampfe erhalten war, Titansäure enthalten und somit ein zu hohes Atomgewicht geben konnte. Analysen des Titanchlorids, welche durch Zersetzen mit Wasser und Fällen mit Ammoniak und Silbernitrat ausgeführt wurden, gaben in 4 Versuchen, die er für die allein brauchbaren aus einer grösseren Zahl ansieht, auf 9·8380 Titanchlorid 27·696 Chlorsilber und 4·230 Titansäure. Rose zieht die Berechnung aus den beiden ersten Daten vor, da die Titansäure sehr hygroscopisch ist und nicht genau gewogen werden kann; das Ergebnis ist Ti = 48·20.

2. Diese Zahl, welche anfangs in Zweifel gezogen wurde, da sie mit Dumas' Bestimmung der Dampfdichte in Widerspruch stand, wurde von Mosander bestätigt. Die Einzelheiten seiner Versuche sind nicht veröffentlicht, nur dass im Mittel von 9 Versuchen der Sauerstoffgehalt der Titansäure zu 40·338 gefunden wurde, woraus Ti = 47·33 folgen würde.

Pierre hat gleichfalls Titanchlorid analysiert, und zwar durch Titrieren mit Silber. Er macht auf den Fehler aufmerksam, den eine auch nur momentane Berührung des Chlorids mit feuchter Luft verursacht, und hält daher von seinen Versuchen nur 3 für einwurfsfrei. Bei denselben erforderten 2·3930 $TiCl_4$ 5·3305 Silber, woraus Ti = 50·39 folgt.

Die Versuche von Demoly, bei denen sowohl die zur Fällung des Chlorgehalts im Titanchlorid erforderliche Silbermenge, wie die aus letzterem erhaltene Titansäure bestimmt wurden, enthalten irgend einen

grossen Fehler, da aus dem Verhältnis $TiCl_4:Ag$ und $TiCl_4:TiO_2$ sich Atomgewichte von 56·5 bis 36·2 berechnen.

3. In jüngster Zeit hat Thorpe drei Versuchsreihen über das Atomgewicht des Titans veröffentlicht. In der ersten wurde der Chlorgehalt des Titanchlorids mit Silber titriert; 8 Versuche ergaben auf 34·39004 $TiCl_4$ 78·16399 Ag, woraus Ti = 48·147, zwischen 48·06 und 48·18, folgt. In der zweiten Reihe wurde das Chlor mit Silbernitrat gefällt und als Chlorsilber gewogen: 22·93796 $TiCl_4$ entsprachen in 5 Versuchen 69·25983 Chlorsilber, woraus Ti = 48·144 zwischen 48·10 und 48·18 sich ergiebt. Drittens wurde Titanchlorid mit Wasser zersetzt und die nach dem Trocknen und Erhitzen bleibende Titansäure gewogen. Sechs Versuche gaben aus 49·29948 Chlorid 20·79032 TiO_2, also Ti = 48·082 zwischen 48·06 und 48·12. Das Mittel der drei Reihen, wenn man jeder gleiches Gewicht zuschreibt, beträgt Ti = 48·124.

§ 63. Uran.

Arfvedson, Schweigg. 44, 8. 1825. — Berzelius, Pogg. 1, 359. 1825. — Peligot, C. rend. 12, 735. 1841; J. pr. Ch. 23, 494; C. rend. 22, 487. 1845; J. pr. Ch. 38, 152. 1845. — Marchand, J. pr. Ch. 23, 497. 1841. — Rammelsberg, Pogg. 55, 318; 56, 125; 59, 9; 66, 91. 1842—45. — Ebelmen, J. pr. Ch. 27, 385. 1842. — Wertheim, J. pr. Ch. 29, 209. 1843. — Cl. Zimmermann, L. A. 216, 4. 1882.

1. Das aus den Oxyden des Urans durch Erhitzen im Wasserstoffstrome entstehende Produkt wurde lange als das Metall angesehen, bis Peligot zeigte, dass es Sauerstoff enthalte. Berechnet man mit Rücksicht hierauf die Bestimmung von Arfvedson, dass 100 „Uran" bei der Oxydation etwa 6·35 Sauerstoff aufnehmen, so folgt U = 220. Aus Berzelius' Analyse des Kaliumdoppelchlorids lässt sich eine ähnliche Zahl, U = 223 ableiten.

Marchand fand durch Reduktion des grünen Oxyds U_3O_8 etwa U = 254, natürlich recht ungenau, da es sich um einen Gewichtsverlust von 3·60 Proz. Sauerstoff handelt.

2. Besser wurde das Atomgewicht des Urans durch die Arbeiten von Peligot bekannt. Schon die ersten Analysen des Uranacetats, in welcher das Verhältnis Substanz zu Kohlensäure 3·413 : 1·413 in 2 Versuchen gefunden wurde, ergab U = 239; die Analyse des in der Folge entdeckten Uranchlorids UCl_4 gab 37 Proz. Chlor, also U = 241.

Rammelsberg, welcher sich zu derselben Zeit mit dem Uran beschäftigte, fand keine zuverlässige Methode der Atomgewichtsbestimmung; seine Zahlen variieren innerhalb so weiter Grenzen, dass sie nicht speziell angeführt zu werden brauchen.

Unsere gegenwärtige Kenntnis des fraglichen Atomgewichts verdanken wir wesentlich den weiteren Arbeiten Peligots, zu denen noch

einige Bestimmungen von Ebelmen, Wertheim, und in neuester Zeit Cl. Zimmermann kommen.

3. Ebelmen analysierte das Oxalat. In 6 Versuchen gaben 67·0159 Substanz, im Wasserstoffstrom geglüht, 48·1098 Urandioxyd, woraus U = 237·8 folgt. Peligot zeigte später, dass das Oxalat leicht Oxalsäure zurückhält, wodurch das Atomgewicht erniedrigt wird.

Die Versuche von Wertheim haben wenig Bedeutung. Sie sind mit sehr geringen Substanzmengen angestellt und schwanken stark. Es mag genügen, wenn ich anführe, dass sie am Natrium-Uranacetat, sowie am Uranacetat ausgeführt wurden und Atomgewichte zwischen 232 und 239 ergaben.

Peligot befreite Uranoxalat durch vielfach wiederholtes Umkrystallisieren von der freien Säure und erhielt als Summe von 5 Versuchen 6·718 Kohlensäure und 21·611 grünes Oxyduloxyd U_3O_8, woraus U = 240·4 folgt. Sieben Analysen des Acetats gaben auf 32·791 Substanz ($2H_2O$ enthaltend) 21·764 grünes Oxyd, somit U = 240·3.

4. Endlich können die von Zimmermann, obwohl nicht zum Zweck von Atomgewichtsbestimmungen, angestellten Analysen, beider Bromide UBr_4 und U_2Br_6, sowie des Chlorids UCl_4 herangezogen werden. Im UBr_4 wurden im Mittel von 3 Versuchen 57·19% Brom, im U_2Br_6 50·08 (2 Versuche) Brom und im UCl_4 (2 Versuche) 37·25 Cl gefunden. Daraus ergaben sich der Reihe nach die Atomgewichte U = 239·44, 239·13, 238·92. Die Zahlen liegen alle etwas unter 240, und da bei ähnlichen Analysen eher zu hohe, als zu niedrige Atomgewichte gefunden werden, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass das Atomgewicht des Urans kleiner ist, als das bisher angenommene 240, um so mehr, als die oben erwähnten Analysen Peligots auf der Zusammensetzung des grünen Oxyds U_3O_8 beruhen, welche keineswegs als unveränderlich sichergestellt worden ist. Ich setze deshalb bis auf weiteres

$$U = 239.$$

§ 64. Vanadin.

Berzelius, Schweigg. 62, 340. 1831. — Czodnowicz, Pogg. 120, 32. 1868. — Roscoe, Phil. trans. 1868, 8; L. A. Suppl. 6, 86 u. 111. 1868.

Durch Roscoes Untersuchungen wissen wir, dass die früher für Vanadin gehaltene Substanz ein Oxyd ist, und dass die von Berzelius Suboxyd genannte Verbindung zur Vanadinsäure das Sauerstoffverhältnis 3:5 zeigt; ebenso, dass das frühere Vanadinchlorid ein Oxychlorid, $VOCl_3$ ist. Berechnet man mit bezug hierauf Berzelius' Versuche, bei denen 5·3494 Säure 4·4250 Oxyd gaben, so folgt V = 52·6. Aus der Analyse des Oxychlorids (1·6385 Substanz und 4·0415 Chlorsilber) folgt

$V = 52 \cdot 1$. Einige Reduktionsversuche von Czodnowicz, bei denen aus 0·66825 Säure 0·5554 Trioxyd erhalten wurden, geben noch höhere Werte, im Mittel $V = 54 \cdot 74$. Beide Autoren hatten vermutlich die Vanadinsäure nicht vollständig von Phosphorsäure befreit, welche die vollständige Reduktion verhindert.

Roscoe hat in seiner bedeutenden Arbeit über die Vanadinverbindungen das Atomgewicht dieses Elements nach beiden Methoden von Berzelius bestimmt. Vier Reduktionsversuche mit Vanadinsäure gaben auf 24·5561 Säure 20·2557 Trioxyd, also $V = 51 \cdot 363$ zwischen den Grenzen 51·257 und 51·485.

In 9 Versuchen titrierte Roscoe den Chlorgehalt des Oxychlorids mit Silberlösung; 20·0443 Substanz erforderten 44·8695 Silber, woraus $V = 51 \cdot 161$. Acht Gewichtsanalysen, in denen 12·0054 Oxychlorid 29·7529 Chlorsilber gaben, führen zu $V = 51 \cdot 212$.

Das Mittel ist, wenn wir jeder Reihe gleiches Gewicht beilegen:

$$V = 51 \cdot 21 .$$

§ 65. Wismuth.

Lagerhjelm, Schweigg. 17, 416. 1816. — Gmelin, Handb. 4. Aufl. 2, 848. — Schneider, Pogg. 82, 303. 1851. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 176. 1859. — Löwe, Fres. 22, 498. 1883. — Marignac, Fres. 23, 120. 1884, aus A. ch. phys. nat. (3) 10, 5 u. 193. 1883.

1. Das bis zum Jahre 1851 benutzte Atomgewicht des Wismuths ist aus Versuchen von Lagerhjelm berechnet worden, welche, unter sich einigermassen übereinstimmend, von der Wahrheit um mehrere Prozente abwichen. So erhielt Lagerhjelm aus 100 Wismuth im Mittel von 5 Versuchen 122·351 Sulfid ($Bi = 215$), 111·329 Oxyd ($Bi = 212$) und 167·82 Sulfat ($Bi = 212$). Zwar hatte schon Gmelin behauptet, dass das Atomgewicht auf $Bi = 208$ reduziert werden müsse, indessen kam erst durch eine sehr sorgsame Arbeit von Schneider die Entscheidung. Schneider oxydierte in 8 Versuchen Wismuth durch Salpetersäure und glühte das Nitrat bis zur vollständigen Zersetzung; gegen mögliche Verluste waren ausreichende Massregeln getroffen worden. In Summa gaben 54·969 Metall 61·311 Oxyd Bi_2O_3, woraus $Bi = 208 \cdot 02$ folgt, schwankend zwischen 207·4 und 208·7.

2. Eine Reihe von 9 Analysen des Chlorwismuths nach der Silbermethode, welche Dumas mitteilt, dienen mehr zur Illustration für die oft erwähnte Tendenz dieser Methode, zu hohe Zahlen zu geben, als zur genaueren Festsetzung des fraglichen Atomgewichts. Die vier letzten, am besten stimmenden Versuche geben auf 12·8905 $BiCl_3$ 13·1885 Silber, woraus $Bi = 210 \cdot 15$ folgen würde.

3. Löwe oxydierte Wismuthmetall, welches er durch Reduktion einer alkalischen glycerinhaltigen Lösung gewonnen hatte, mit Salpetersäure und erhielt in zwei Versuchen aus 23·5866 Metall 26·310 Oxyd, woraus das Atomgewicht Bi = 207·66 und 208·04, Mittel 207·85 folgt. Die von Schneider erhaltene Zahl wird dadurch bestätigt.

In sehr sorgfältiger Weise hat in jüngster Zeit C. Marignac das Atomgewicht des Wismuths neu bestimmt, wobei er durch partielle Fällungen des Versuchsmaterials dafür Sorge trug, etwaige Elemente von sehr ähnlichen Eigenschaften, die in dem Wismuth vorkommen könnten, in verschiedenen Anteilen zu konzentrieren.

Die Versuche waren erstens Reduktionen des reinen Wismuthoxyds im Wasserstoffstrome; sechs Versuche dieser Art gaben aus 29·5035 Bi_2O_3 3·0440 Sauerstoff, somit Bi = 208·62 mit Abweichungen von 208·08 bis 208·92. Marignac nimmt an, dass das Resultat eher zu hoch als zu niedrig ausgefallen ist; das Atomgewicht beträgt also jedenfalls nicht mehr, als 208·6.

Viel bessere Resultate giebt nach Marignac die Überführung des Oxyds in das Sulfat, welches sich unter dunkler Rotglut ohne Schwierigkeit von der überschüssigen Schwefelsäure befreien lässt. Sechs Versuche nach dieser Methode gaben auf 16·6450 Wismuthoxyd 25·2551 Sulfat, woraus Bi = 208.16 zwischen 207·94 und 208·33 folgt.

Die Atomgewichte der einzelnen Fraktionen wichen nicht von einander ab.

Als Mittelwert der Bestimmungen von Schneider, Löwe und Marignac folgt Bi = 208·01.

§ 66. Wolfram.

Berzelius, Schweigg. 22, 62. 1818; Pogg. 4, 147. 1825. — Malaguti, A. ch. ph. (2) 60, 278. — Schneider, J. pr. Ch. 50, 152. 1850. — Marchand, L. A. 77, 261. — Borch, J. pr. Ch. 54, 254. 1851. — Riche, A. ch. ph. (3) 50, 10. 1857. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 143. 1859. — Bernoulli, Pogg. 111, 597. 1860. — Scheibler, J. pr. Ch. 83, 324. 1861. — Persoz, A. ch. ph. (4) 1, 100. 1864. — Zettnow, Pogg. 130, 30. 1867. — Roscoe, L. A. 162, 366. 1872.

1. Aus 100 Teilen Schwefelwolfram erhielt Berzelius 93·5 Teile Wolframsäure, die grün gefärbt war. Ferner gaben 100 Teile desselben Materials 182 T. schwefelsauren Baryt. Daraus folgt W = 184 und 193, von denen der erste Wert zufällig genau ist. Auch ein von Malaguti nach einer sehr bedenklichen Methode (Reduktion der Säure zu blauem Oxyd W_2O_5) im Mittel von 4 Versuchen erhaltener Wert W = 185, kommt der Wahrheit näher, als zu erwarten war. Dagegen weicht das Resultat eines Reduktions- und eines Oxydationsversuches von Berzelius,

wobei Wolframsäure in Metall und umgekehrt übergeführt wurde, sehr von der Wahrheit ab. Es wurde W = 188 und 191 erhalten.

2. Das richtige Atomgewicht wurde von Schneider durch eine Reihe von Reduktions- und Oxydationsversuchen ermittelt. Fünf Reduktionen gaben aus 24·1755 Wolframsäure 19·175 Metall, also W = 184·10, drei Oxydationen aus 9·4365 Metall 11·9000 Säure, also W = 183·86. Ganz gleiche Resultate erhielt Marchand. Er hat seine Zahlen nicht angegeben, sondern nur die prozentische Zu- resp. Abnahme bei den Oxydations- und Reduktionsversuchen. Aus $WO_3 : W = 100 : 79{\cdot}304$ folgt W = 183·94, aus $W : WO_3 = 100 : 126.05$ folgt W = 184·26.

Auch Borch erhielt nach derselben Methode gleiche Resultate. Als Summe von 7 Versuchen hinterliessen 41·3353 Wolframsäure 32·7694 Metall; in 2 Versuchen wurde aus 4·8055 Wolfram 6·0560 Säure erhalten. Daraus folgen die Atomgewichte W = 183·63 und W = 184·45. Weiter erhielt Dumus die gleiche Zahl als Summe von 8 Reduktionsversuchen, bei denen 17·902 Säure 14·198 Metall hinterliessen, W = 184·00, Persoz W = 183·86 aus zwei Reduktionsversuchen und endlich Roscoe durch abwechselnde Reduktion und Oxydation derselben Probe, bei welcher die Gewichte 7·8806, 6·2481, 7·8792, 6·2488 gefunden wurden, W = 183·84.

3. Gegenüber dieser Übereinstimmung kommt es nicht in betracht, dass Riche Daten giebt, aus denen W = 174·4 folgen würde. Ebensowenig ist auf das Resultat einer sonst sehr sorgfältigen Arbeit von Bernoulli Rücksicht zu nehmen, welches zu W = 186·7 bis 187·5 führt. Bei letzterem lässt sich die Fehlerquelle nachträglich ermitteln. Der Autor giebt an, dass seine Säure grün gefärbt war. Durch Roscoe wissen wir aber, dass diese Färbung die Gegenwart von Alkali beweist, welche die vollständige Reduktion hindert und somit das Atomgewicht erhöht.

Einige weitere Arbeiten haben nur accessorisches Interesse. Scheibler analysierte den metawolframsauren Baryt $BaW_4O_{13} + 9H_2O$, und zwar leitet er das Atomgewicht aus dem Wassergehalt ab. Das ist nun immer nur eine Notanalyse, und obwohl die erhaltene Zahl, W = 183·93, gut mit den anderen stimmt, so hat sie doch nur geringes Gewicht. Ebenso genügt die blosse Erwähnung, dass Zettnow durch Titrieren des Eisengehalts im Ferrowolframat $FeWO_4$ mit Chamäleon (in salzsaurer Lösung!) W = 183·0 fand. Die Gewichtsanalyse des Silberwolframats Ag_2WO_4, wobei in 3 Versuchen auf 8·388 Substanz 5·1891 Chlorsilber, also W = 183·90 erhalten wurde, ist weitaus zuverlässiger, und stimmt gut mit obigen Resultaten überein.

4. Eine willkommene Bestätigung des aus der Analyse der Wolfram-

säure erhaltenen Wertes liefert dagegen die von Roscoe ausgeführte Analyse des Wolframhexachlorids. Aus 19·570 WCl_6 erhielt derselbe 42·4127 AgCl; aus 10·4326 g derselben Substanz 4·8374 Wolfram, die entsprechenden Atomgewichte sind W = 184·25 und W = 183·91.

Als Mittel sämtlicher beachtenswerter Versuche lässt sich mit verhältnismässig grosser Sicherheit das Atomgewicht des Wolframs fixieren:

$$W = 184 \cdot 00.$$

§ 67. Ytterbium.

Marignac, C. rend. 87, 578. 1878. — Delafontaine, C. rend. 87, 933. 1878. — Nilson, Berl. Ber. 12, 550. 1879; C. rend. 91, 56. 1880.

Marignac entdeckte in der bisher für Erbinerde gehaltenen Substanz eine vollkommen farblose Erde ohne Absorptionsspektrum, der er den Namen Ytterbinerde gab. Das Atomgewicht fand sich, wenn die Erde Yb_2O_3 ist, Yb = 172·5.

Delafontaine fand unmittelbar darauf diesen Körper im Allanit von Amherst, bestimmte aber sein Atomgewicht auf Yb = 177.

Bald darauf bestätigte auch Nilson die Existenz der Ytterbinerde und fand ihr Atomgewicht Yb = 173·17, indem er aus 6·4236 Oxyd 10·3361 Sulfat erhielt:

$$Yb = 173 \cdot 3.$$

§ 68. Yttrium.

Berzelius, Schweigg. 22, 336. 1818. — Popp, L. A. 131, 185. 1864. — Delafontaine, L. A. 134, 108. 1865. — Bahr u. Bunsen, L. A. 137, 21. 1866. — Cleve u. Höglund, B. B. 6, 1467. 1873; Vet. Ak. Hand. 1 No. 8. 1872. — Cleve, C. rend. 95, 1225. 1882.

Die alten Daten von Berzelius haben in bezug auf Yttrium keine Bedeutung mehr, da dieser die Begleiter derselben noch nicht kannte. Seine Atomgewichtsbestimmungen gehen zudem beträchtlich auseinander. Eine Analyse des Karbonats gab Y = 105, eine Synthese des Sulfats Y = 81·5. Dasselbe gilt von Popps Bestimmungen. Dieser kannte allerdings die inzwischen erfolgte Entdeckung des Erbiums und Terbiums, stellte aber deren Existenz in Abrede. Im Sulfat fand er 38·23 Proz. Schwefelsäure (SO_3) und 40·15 Erde, also Y = 102·13.

Mit reinerem Material bestimmte 1865 Delafontaine das fragliche Atomgewicht. In 3 Versuchen gaben 5·5925 Sulfat 1·2745 Wasser und 2·1565 Yttererde; es wird dadurch Y = 95·84.

Bahr und Bunsen erhielten in 2 Versuchen aus 1·5122 Yttererde 3·0693 Sulfat, also Y = 92·63, Cleve und Höglund endlich nach Abscheidung des Ytterbiums in 6 Versuchen aus 10·2095 Erde 21·0040 Sulfat, also Y = 89·59.

Neuerdings fand Cleve mit sorgfältig gereinigtem Material durch Glühen des Sulfats (Einzelheiten fehlen) in 12 Versuchen Y = 89·02, nahe dem früher gefundenen Werte; die Zahl kann somit beibehalten werden: Y = 89·0.

§ 69. Zink.

Berzelius, Gilb. 37, 460. 1811. — Jacquelain, J. pr. Ch. 26, 298. 1842; C. rend. 1842, 636. — Favre, A. ch. ph. (3) 10, 163. 1844. — A. Erdmann, Berz. Jahresber. 24, 132. 1843. — Marignac, Fres. 23, 127. 1834, aus Arch. phys. nat. (3) 10. 1883. — Baubigny, C. rend. 97, 906. 1883.

1. Nach Berzelius nehmen 10 g Zink 2·44 Sauerstoff auf; das Atomgewicht ist also Zn = 65·6. Diese Zahl wurde bis 1842 benutzt, wo Jacquelain sie in Zweifel zog und durch eine höhere ersetzen zu müssen glaubte. Jacquelain hatte kein reines Zink zur Verfügung; nach Abzug von 0·003 % Kohle, 0·142 % Blei und 0·685 % Eisen gaben in 2 Versuchen 19·726 Zink durch Oxydation mit Salpetersäure 24·4938 Oxyd, also Zn = 66·20, während durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure und heftiges Weissglühen aus 5·595 Metall 6·946 Oxyd, also Zn = 66·46 erhalten wurde. Favre nahm alsbald die Frage nach einer anderen Methode auf, indem er seinerseits Zinkoxalat analysierte, andererseits den Wasserstoff, welchen er aus gewogenen Zinkmengen erhielt, zu Wasser verbrannte. Die erste Reihe gab in 3 Versuchen 20·3445 Zinkoxyd und 21·836 Kohlensäure, also Zn = 65·99, die zweite in 3 Versuchen auf 87·534 Zink 23·896 Wasser, also Zn = 65·94. Andererseits liess Berzelius durch A. Erdmann Oxydationsversuche vornehmen. Vier Bestimmungen gaben auf 4·3716 Metall 5·44649 Oxyd, also Zn = 65·07, und durch Reduktion auf den leeren Raum Zn = 65·04.

2. In letzter Zeit ist durch Marignac die Unsicherheit über das Atomgewicht des Zinks beseitigt worden, indem derselbe den Chlorgehalt des Kaliumzinkchlorids, sowie dessen Zinkgehalt besonders bestimmte. Die Darlegung der etwas umständlichen Methode würde zu weit führen; es mag die Mitteilung genügen, dass zur Analyse die Flüssigkeiten dienten, welche durch freiwilliges Zerfliessen von krystallisiertem Kaliumzinkchlorid in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre erhalten wurden. Dieselben enthielten relativ etwas zu viel Chlorzink; dadurch wurde eben eine gesonderte Zinkbestimmung (durch Fällung mit Natriumkarbonat) erforderlich gemacht; das Chlor wurde mit Silberlösung titriert. Die ausgeführten 15 Doppelbestimmungen ergaben Zn = 65·29, mit den Abweichungen 65·22 bis 65·37.

Fünf weitere Versuche wurden mit dem Doppelsalz gemacht, welches durch Krystallisation vom überschüssigen Chlorzink befreit war. Es wur-

den auf 20·4308 K_2ZnCl_4 30·9015 Silber verbraucht, woraus Zn = 65·368, zwischen 65·28 und 65·39, folgt. Marignac ist der Meinung, dass die Zahl eher etwas zu niedrig, als zu hoch sein kann, da die Chlorzink enthaltende Mutterlauge möglicher Weise nicht ganz vollständig entfernt war.

Baubigny hat in zwei Versuchen (ohne vollständige Detailangaben) Zn = 65·40 und 65·42 erhalten, was gut mit den Zahlen von Marignac stimmt. Weder Marignac noch er fand eine Verschiedenheit bei den durch partielle Krystallisation geschiedenen Anteilen, so dass das Vorhandensein ähnlicher Elemente von verschiedenem Atomgewicht ausgeschlossen ist.

Durch die letzterwähnten beiden Versuchsreihen ist das Atomgewicht des Zinks mit grosser Sicherheit festgestellt worden; und wir können mit einer Sicherheit von 0·05 setzen: Zn = 65·38.

§ 70. Zinn.

Berzelius, Gilb. 40, 235. 1812. — Mulder u. Vlandeeren, J. pr. Ch. 48, 31. 1849. — Vlandeeren, Jahresber. 1858, 183. — Dumas, A. ch. ph. (3) 55, 154. 1859.

Hundert Teile Zinn gaben 127·2 Dioxyd nach alten Versuchen, die Berzelius in der Folge nicht wiederholte. Daraus folgt Sn = 117·7.

Bei Gelegenheit der Untersuchung mehrerer Proben von reinem Bankazinn, in welchem sich nur 0·0004 Teile fremder Metalle befanden, fand Mulder nach Abzug der letzteren 201·7992 Zinn 256·9896 Dioxyd, woraus Sn = 117·01 folgt. Dieses niedere Atomgewicht wurde durch Versuche, welche Vlandeeren auf Mulders Veranlassung ausführte, bestätigt. In 3 Versuchen (einer rührt von Mulder her) gaben 7·0093 Metall 8·9384 Oxyd, woraus Sn = 116·27 folgt.

Von einer späteren Arbeit Vlandeerens sind mir nur die berechneten Endwerte zugänglich. Der Autor hält die früheren Versuche für unzuverlässig, da das Zinndioxyd Salpetersäure zurückhalten soll, und findet durch Reduktion von SnO_2 im Wasserstoffstrom Sn = 118·08 und 118·24, Mittel Sn = 118·16.

Endlich stellte Dumas zwei Oxydationsversuche an, bei denen aus 28·409 Metall 36·121 Oxyd erhalten wurde. Das Atomgewicht folgt hieraus Sn = 118·07.

Zwei Chlorbestimmungen im Zinnchlorid erforderten auf 4·504 Substanz 7·481 Silber, woraus Sn = 118·12. Es ist somit mit grosser Wahrscheinlichkeit zu setzen Sn = 118·12.

§ 71. Zirconium.

Berzelius, Pogg. 4, 124. 1825. — Hermann, J. pr. Ch. 31, 77. 1844. — Marignac, A. ch. ph. (3) 60, 270. 1860.

Berzelius hat, um das Atomgewicht des Zirconiums zu bestimmen, das neutrale Sulfat analysiert, und zwar einmal durch Fällen mit Chlorbaryum, 4 mal durch heftiges Weissglühen, und fand 75·74 bis 75·96, im Mittel 75·85 Zirkonerde auf 100 Schwefelsäure, woraus Zr = 89·46 folgt. Einige im Jahre 1844 von Hermann ausgeführte Bestimmungen, welche zwischen 88·68 und 90·82 schwanken, bestätigen allenfalls den Wert von Berzelius, kommen aber weiter nicht in betracht.

Den zuverlässigsten Wert für das fragliche Atomgewicht verdanken wir Marignac, der das Kaliumzirconiumfluorid analysierte und in 4 Versuchen aus 8·654 Substanz 3·746 Zirconerde und 5·322 Kaliumsulfat erhielt. Die Berechnung stützt sich am besten auf das Verhältnis ZrO_2 : K_2SO_4, da das Atomgewicht des Fluors sonst eine Unsicherheit mit sich bringen würde; es ergiebt sich der als endgültig anzunehmende Wert:

Zr = 90·71.

§ 72. Zusammenstellung der beobachteten Atomgewichte.

In der nachstehenden Tabelle sind die Atomgewichte der Elemente mit einer Stelle mehr, als die Sicherheit ihrer Bestimmung gewährleistet, der Grösse nach geordnet.

1. Wasserstoff	H = 1·00	22. Mangan	Mn = 55·02
2. Lithium	Li = 7·030	23. Eisen	Fe = 56·00
3. Beryllium	Be = 9·10	24. Nickel	Ni = 58·5
4. Bor	B = 11·0	25. Kobalt	Co = 59·1
5. Kohlenstoff	C = 12·000	26. Kupfer	Cu = 63·33
6. Stickstoff	N = 14·041	27. Zink	Zn = 65·38
7. Sauerstoff	O = 16·00	28. Gallium	Ga = 69·9
8. Fluor	F = 19·01	29. Arsen	As = 75·0
9. Natrium	Na = 23·058	30. Selen	Se = 79·07
10. Magnesium	Mg = 24·38	31. Brom	Br = 79·963
11. Aluminium	Al = 27·08	32. Rubidium	Rb = 85·44
12. Silicium	Si = 28·06	33. Strontium	Sr = 87·52
13. Phosphor	P = 31·03	34. Yttrium	Y = 89·0
14. Schwefel	S = 32·063	35. Zirkonium	Zr = 90·7
15. Chlor	Cl = 35·453	36. Niobium	Nb = 94·2
16. Kalium	K = 39·136	37. Molybdän	Mo = 95·9
17. Calcium	Ca = 40·00	38. Rhodium	Rh = 103·05
18. Scandium	Sc = 44·09	39. Ruthenium	Ru = 103·8
19. Titan	Ti = 48·12	40. Palladium	Pd = 106
20. Vanadium	V = 51·21	41. Silber	Ag = 107·938
21. Chrom	Cr = 52·3	42. Cadmium	Cd = 112·08

43. Indium	In = 113·7	57. Tantal	Ta = 182·8
44. Zinn	Sn = 118·12	58. Wolfram	W = 184·0
45. Antimon	Sb = 120·29	59. Iridium	Ir = 193·11
46. Tellur	Te = 125·2	60. Platin	Pt = 194·83
47. Jod	J = 126·864	61. Gold	Au = 196·7
48. Cäsium	Cs = 132·88	62. Osmium	Os = 200
49. Baryum	Ba = 137·04	63. Quecksilber	Hg = 200·4
50. Lanthan	La = 138·5	64. Thallium	Tl = 204·146
51. Cer	Ce = 141·5	65. Blei	Pb = 206·911
52. Didym	Di = 145	66. Wismuth	Bi = 208·01
53. Samarium	Sa = 150·2	67. Norwegium	Ng = 219
54. Erbium	Er = 166	68. Thorium	Th = 233
55. Decipium	Dp = 171	69. Uran	U = 239
56. Ytterbium	Yb = 173·2		

§ 73. Beziehungen der Zahlenwerte der Atomgewichte unter einander.

1. **Hypothese von Prout und Meinecke.** Nach zwei Richtungen hat sich die Spekulation über die Zahlenwerte, die den Atomgewichten der Elemente zukommen, erstreckt; einerseits über die Beziehung derselben auf eine gemeinsame Einheit, andererseits über die Verhältnisse, welche diese Zahlen bei Elementen von ähnlichen chemischen Eigenschaften zeigen. Beide Ideenreihen sind fast so alt, wie die Kenntnis der Atomgewichte selbst; die eine ist gleichzeitig durch Prout in England und Meinecke[1]) in Deutschland 1815, die andere schon 1817 durch Döbereiner angeregt worden.

Der Hypothese von Prout und Meinecke, dass die Atomgewichte aller Elemente ganze Vielfache von dem des Wasserstoffs seien, ging die von Th. Thomson gelegentlich geäusserte, aber bald als irrig erkannte Vermutung voraus, dass dieselben als Multiple von dem des Sauerstoffs aufgefasst werden können. Viel mehr Erfolg hatte der anfangs anonym aufgestellte erstere Satz, als dessen Urheber sich bald darauf Prout zu erkennen gab. Die genannte Beziehung wurde von vornherein nicht als eine blos algebraische aufgefasst, sondern als Ausdruck der Zusammengesetztheit der Elemente, deren Urmaterie Wasserstoff, oder etwas demselben nahe Verwandtes sei.

Zum Verständnis dieser Spekulationen mag erinnert werden, dass die Chemie zu jener Zeit ganz unter dem Einfluss der erst wenige Jahre alten Entdeckungen Davys über die Zersetzbarkeit der Alkalien und Erden stand; angesichts dieser Erfahrungen schien die elementare Natur

---

[1]) Chem. Messkunst. Halle 1815, 17.

aller bis dahin als einfach betrachteter Körper ernstlich in Frage gestellt.

Die Hypothese von Prout fand einen warmen Vertreter in Th. Thomson, welcher zu seiner Zeit in England als erste chemische Autorität galt. Derselbe suchte sie durch eine grosse Anzahl von Analysen zu stützen, die selbst für jene Zeit ungewöhnlich schlecht waren; trotzdem wurden in England lange Zeit hindurch die von ihm gegebenen ganzzahligen, auf H = 1 bezogenen Atomgewichte benutzt. Auf dem Kontinent hatte die Hypothese kein Glück, trotz ihrer Vertretung durch einzelne Forscher. Der überwiegende Einfluss von Berzelius, welcher sich von vornherein dagegen erklärt hatte, wirkte hier so nachhaltig, dass sie kaum ernstlich zur Diskussion gelangte. Vollends schien sie abgethan zu sein, als seit 1829 auch in England Turner durch eine Reihe guter Bestimmungen die grossen Fehler in vielen Zahlen Thomsons nachwies, und Resultate erhielt, welche mit denen von Berzelius auf das beste übereinstimmten, während sie gegen die Hypothese Prouts sprachen.

2. **Wiederaufnahme der Hypothese von Prout.** Als im Jahre 1840 Dumas und Stas den Fehler in dem von Berzelius gegebenen Atomgewicht des Kohlenstoffs entdeckt, und letzteres genau gleich 12 gefunden hatten, wagte man wiederum die alte Hypothese hervorzuziehen. Beide Entdecker stellten sich die Aufgabe, experimentell zu prüfen, wie weit dieselbe berechtigt sei, und beide haben in ihrer Weise die Aufgabe zu lösen gesucht. Die vorstehenden Seiten enthalten die Ergebnisse, welche sie bei unabhängiger Fortsetzung ihrer Arbeiten erhalten haben.

Das persönliche Resultat war ein entgegengesetztes bei Dumas und Stas; während der erstere seine Arbeiten als überzeugter Anhänger der Proutschen Hypothese abschloss, kam Stas, welcher sie beim Beginn seiner Untersuchungen für sehr wahrscheinlich gehalten hatte, zu dem Resultat, dass sie eine blosse Fiktion ist. Entsprechend diesem Gegensatz hat sich bis heute die Gesamtheit der Chemiker in zwei Parteien geteilt, und der Kampf um die Hypothese dauert fort.

Dumas fand 1842 das Atomgewichtsverhältnis zwischen Wasserstoff und Sauerstoff so nahe an 1 : 16, dass er ohne Bedenken auch den Sauerstoff unter die Elemente einreihte, welche ganzzahlige Atomgewichte in bezug auf Wasserstoff haben. Gleichzeitige Analysen von reinem Kalkspath machten gleiches für Calcium sehr wahrscheinlich, und die in Gemeinschaft mit Boussingault ausgeführten Wägungen des Stickstoff- und Sauerstoffgases ergaben dasselbe Resultat für Stickstoff. Alles, was Dumas in die Hand nahm, erwies sich als der Proutschen Hypothese folgend: da hätte ein anderer Geist dazu gehört, als der bewegliche des ideenreichen

französischen Forschers, um durch dieses staunenswürdige Zusammentreffen nicht von der Richtigkeit der Hypothese endgültig überzeugt zu werden.

Dumas unternahm im Interesse dieser Angelegenheit eine ausgedehnte Reihe von Untersuchungen, deren Resultate er seit 1858 veröffentlichte. Ausführlich zusammengestellt finden sie sich Ann. ch. ph. (3) 55, 129.1859. Es finden sich für etwa 20 Elemente Bestimmungen, das sind mehr, als irgend ein anderer Autor untersucht hat. Da Dumas sich indessen mit Vorliebe der von Pelouze vorgeschlagenen Methode der Titrierung der Chloride mit Silber bediente, so sind seine Zahlen in den sehr zahlreichen Fällen zu hoch geraten, wo die Chloride sich nicht ganz oxydfrei gewinnen liessen.

Was das Ergebnis in bezug auf unsere Frage betrifft, so sieht Dumas sich zu der Annahme gezwungen, dass nicht alle Atomgewichte ganzzahlige Multiple von dem des Wasserstoffs sind. Schon den älteren Autoren hatte das Chlor namhafte Schwierigkeiten gemacht, und Dumas modifiziert nach dem Vorgange Marignacs den Satz von Prout dahin, dass die Einheit für dieses Element nicht das ganze, sondern das halbe Atomgewicht des Wasserstoffs sei. In die gleiche Kategorie werden Mg, Mn, Ba, Ni, Co, Pb gesetzt, für welche Dumas noch die Gmelinschen Aequivalentzahlen benutzt, die halb so gross sind, als die jetzt gebräuchlichen. Eine dritte Klasse endlich wird von solchen Elementen gebildet, deren Einheit ein Viertel vom Atomgewicht des Wasserstoffs ist; dazu gehören Al, Sr, Zn.

Durch diese Wendung war nun freilich die Hypothese von Prout einstweilen gegen Einwände gesichert, indem für Atomgewichte, die sich nicht durch ganze Zahlen ausdrücken liessen, ein beliebiges Submultiplum der Wasserstoffeinheit in Anwendung gebracht werden konnte. Freilich verlor sie dadurch auch das meiste von ihrem Interesse, welches eben in der Einfachheit der vermuteten Beziehungen lag.

Einen ganz anderen Weg ging Dumas' Arbeitsgenosse von der Kohlenstoffuntersuchung. Auch er stellte sich die Aufgabe, durch möglichst genaue Bestimmung einiger Atomgewichte die Frage zu entscheiden, und auch er begann nach seiner eigenen Aussage mit der Überzeugung von der Richtigkeit des Proutschen Satzes. Während aber Dumas „mit der ihm eigenen Hastigkeit im Schliessen" (Berzelius) die Richtigkeit der vorgefassten Vermutung aus Zahlen folgerte, deren Unrichtigkeit die nachfolgende Prüfung in vielen Fällen herausstellte, lieferte Stas mit seinen Arbeiten das unerreichte Muster einwurfsfreier Atomgewichtsbestimmungen, die die Grundlage unserer gegenwärtigen Kenntnis dieser Konstanten

bilden, und zog aus ihren Ergebnissen den Schluss, dass die Proutsche Hypothese nichts als eine Chimäre sei. „Die bei der Proutschen Hypo-„these vorausgesetzte Einfachheit in den Verhältnissen der Gewichte, „welche bei chemischen Vorgängen ins Spiel kommen, wird also experi-„mental nicht gefunden; sie existiert in der Wirklichkeit nicht."

Man sollte meinen, dass, nachdem derjenige gesprochen hatte, der vor Allen zu einem Urteil berufen war, die Sache endgültig erledigt war. Wenn aber auch Stas nachgewiesen hatte, dass es Atomgewichte giebt, die der Proutschen Hypothese gewiss nicht entsprechen, so waren damit nicht die unleugbar vorhandenen grossen Annäherungen an die Werte, welche dieselbe voraussetzte, aus der Welt geschafft. Marignac berechnete, dass die mittlere Abweichung der sicher bekannten Atomgewichte von den ganzen Zahlen sehr erheblich kleiner ist, als sie sein müsste, wenn sich die Werte vollkommen zufällig zwischen den ganzen Zahlen verteilten, und erhob bei Gelegenheit einer Besprechung von Stas' ersten Untersuchungen die Frage, ob nicht möglicherweise die Atomgewichte innerhalb enger Grenzen veränderlich sein könnten. Die Antwort darauf fiel verneinend aus; auf den ersten Seiten dieses Buches sind die Untersuchungen mitgeteilt, durch welche Stas die strenge Konstanz derselben erwies.

Dumas suchte noch neuerdings[1]) die Zahlen von Stas in dem Sinne zu verdächtigen, dass dieser das Silber stets zu hoch gewogen habe, indem letzteres beim Umschmelzen unter Borax und Salpeter Sauerstoff occludiert habe. Er fand durch Auspumpen im Vacuum, dass ein Kilogramm Silber bis zu 249 Milligramm Sauerstoff abgiebt. Clarke berechnet unter der Voraussetzung, dass das Silber von Stas das Maximum, 249 mg Sauerstoff enthalten habe, die Atomgewichte von Stas, und findet meist einen etwas näheren Anschluss an ganze Zahlen.[2]) Man braucht aber auch über diesen möglichen Fehler sich nicht zu beunruhigen, da in Stas' Arbeiten selbst die vollgültigen Beweise enthalten sind, dass er, wenn vorhanden, jedenfalls viel kleiner ist, als vorstehend angenommen wurde. Nach den auf S. 32 mitgeteilten vollständigen Synthesen des Brom- und Jodsilbers, bei denen beide Bestandteile, sowie das Produkt gewogen wurden, musste ein Gehalt des Silbers an occludierten Gasen in sofern zu Tage kommen, als das Produkt um ebensoviel weniger wiegen musste, als die Summe der Bestandteile. Nun zeigen sich allerdings die Gewichte des Brom- und Jodsilbers fast immer etwas kleiner, als die der

---

[1]) Ann. ch. ph. (5) 14, 289. 1878.
[2]) Const. of Nat. V, 262.

Bestandteile, indessen beträgt das Minus auf 530 g Silber in Summa 29 mg, also etwa fünfmal weniger, als Clarke berechnet; in diesem Minus stecken dazu die absolut vollständig nicht zu vermeidenden Verluste beim Auswaschen des Jod- und Bromsilbers. Dadurch wird die Korrektion, welche an den Zahlen von Stas anzubringen wäre, auf etwa 0·005 bis 0·006 Einheiten reduziert, d. h. sie fällt zwischen den mittleren und den wahrscheinlichen Fehler der meisten dieser Bestimmungen.

Ich habe sie in der oben mitgeteilten Berechnung von Stas' Resultaten nicht allgemein berücksichtigt, da sie in den speziellen Fällen, in denen die erwähnten Unterschiede hervortraten, in die Rechnung aufgenommen wurden. Alle derartigen und ähnlichen Einwände aber, welche gegen Stas' Zahlen vorgebracht werden können, sind im voraus widerlegt durch das gleichfalls oben mitgeteilte Ergebnis der Fehlerrechnung, welches nur die Alternative lässt, dass entweder keine konstanten Fehler vorhanden waren, die die Versuchsfehler übertrafen, oder dass solche bei sämtlichen unabhängigen Zahlen in gleichem Sinne und in einem Betrage stattfanden, dass die Werte unter einander proportional blieben, d. h. in ihrer Bedeutung als Relativzahlen nicht geschädigt wurden. Mit der Sicherung von Stas' Ergebnissen ist aber auch das Schicksal der Proutschen Hypothese in ihrer ursprünglichen Form endgültig entschieden, sie ist falsch.

An dieser Thatsache wird nichts dadurch geändert, dass, wie Marignac zuerst hervorgehoben hat, die Zahlenwerte der Atomgewichte sich den ganzen Werten ganz auffallend nähern. Dieselbe Bemerkung ist später von Mallet gemacht worden, und Clarke hat sie eingehend besprochen. Namentlich wenn man mit $O = 16·00$ rechnet, so ist diese Annäherung sehr schlagend. Unter den oben aufgezählten 69 Elementen finde ich 28, die weniger als 0·1 von ganzzahligen Werten abweichen, wobei natürlich nur diejenigen gerechnet werden können, bei denen diese Stelle einigermassen sicher ist.

Wenn also die Idee von Prout begründet ist, dass die jetzt als elementar angesehenen Stoffe verschiedene Kondensationszustände einer Urmaterie sind, dann ist die Annahme nicht abzuweisen, dass diese Kondensationsvorgänge ausserhalb des Gebiets der uns bekannten chemischen Vorgänge liegen. Während bei diesen die Masse der verbundenen Körper der der Bestandteile in aller Strenge gleich ist, müssten jene Vorgänge der Art sein, dass kleine Abweichungen stattfinden, welche die Unterschiede gegen die von Prout vorausgesetzten Werte veranlassen. Uns sind keine Vorgänge dieser Art irgendwie bekannt geworden; über ihre prinzipielle Möglichkeit oder Unmöglichkeit lässt sich natürlich nichts

Entscheidendes aussagen. Wohl aber muss im Auge behalten werden, dass jede Spekulation im angedeuteten Sinne die Grundlage unserer Kenntnisse über die Massenverhältnisse chemischer Verbindungen in Frage stellt.

Neuerdings ist die von Marignac geäusserte Vermutung, die Elemente könnten in den chemischen Verbindungen nicht ganz unveränderliche Verhältnisse einhalten, wiederholt worden. Schützenberger teilt mit[1]), dass er bei der Analyse von Kohlenwasserstoffen, Benzol und kaukasischem Petroleum, häufig Zahlen erhalten hat, die mehr als 100 Proz. C + H ergaben. Er fand, dass diese Eigenschaft sich durch Erhitzen mit Natrium oder Kupfer den Stoffen mitteilen lässt, und dass sie durch Belichtung wieder verloren geht. In einer späteren Mitteilung[2]) giebt derselbe eine ganze Reihe von Fällen an, in welchen sich die Atomgewichte veränderlich zeigen sollen.

Ein einziger derartiger Fall, mit Sicherheit festgestellt, wäre von ungeheurer Tragweite für die ganze Chemie. Da die in Aussicht gestellte ausführliche Abhandlung bisher nicht erschienen ist, so muss das Urteil über die Angelegenheit verschoben werden.

4. **Ältere Untersuchungen über die gegenseitigen Beziehungen der Atomgewichte.** Wie erwähnt, ist Döbereiner der erste, welcher darauf hinwies[3]), dass zwischen den Atomgewichten nachstehender Elemente eine Beziehung bestehe. Die Atomgewichte von Ca, Sr und Ba seien 20, 42·5 und 65, wovon das zweite genau das arithmetische Mittel des ersten und dritten sei. Später stellte er mehrere solcher Gruppen zusammen, die er Triaden nannte[4]). Die Lehre von den Triaden wurde durch Gmelin aufgenommen[5]), der sich indes auf einige aphoristische Bemerkungen beschränkte, ferner von Dumas 1851[6]), und Kremers[7]). Lenssen endlich hat[8]) das Triadensystem möglichst entwickelt, indem er alle Elemente in 20 Triaden unterzubringen suchte, wobei freilich die Triaden häufig in Diaden mit angehängtem dritten Glied zerfallen.

Ein anderer Ideengang wurde zuerst, soviel mir bekannt, von Pettenkofer angegeben[9]), der etwas allgemeiner, als die Konzeption der Triaden ist. Pettenkofer fasst die Atomgewichte der analogen Stoffe als eine arithmetische Reihe bildend auf. Solche Reihen findet er für Li = 7·0, Na = 23·0, K = 39.1, wo die Differenzen 16 sind, für Mg = 24·4, Ca = 40·0,

---

[1]) Chem. News 45, 50. 1882. [2]) Chem. Centr. 1883, 259; aus Bull. soc. chim. 34, 268. 1883. [3]) Gilb. 26, 331. 1817. [4]) Pogg. 15, 301. 1829. [5]) Handbuch 1, 35. 1826. [6]) J. B. 1851, 291. [7]) Pogg. 85, 56. 1852. [8]) L. A. 103, 121. 1857. [9]) Münch. Gelehrte Anzeigen, Bd. 30. 1850, abgedruckt L. A. 105, 188. 1858.

Sr = 87·5, Ba = 137·0 mit den (annähernden) Differenzen 16, 3 × 16, 3 × 16. Die Reihe Chrom, Molybdän und Vanadin ist irrtümlich. Für O = 16·0, S = 32·1, Se = 79·1, Te = 125 sind die Differenzen wiederum 16, 3 × 16, 3 × 16. Pettenkofer hebt die Analogie dieser natürlichen Familien mit den homologen Radikalen der organischen Chemie hervor, die gleichfalls bei analoger chemischer Funktion Verbindungsgewichte haben, welche sich als Glieder einer arithmetischen Reihe auffassen lassen, so $CH_3 = 15$, $C_2H_5 = 29$, $C_3H_7 = 59$ u. s. w.

Ähnliche Ideen wurden, wie es scheint, unabhängig von Pettenkofer, zu jener Zeit vielfach geäussert. Kremers[1]) wies auf konstante Unterschiede ähnlicher Elemente hin, Gladstone[2]) desgleichen; letzterer hob gleichfalls die von Pettenkofer geltend gemachte Analogie solcher Elementenreihen mit den Radikalen der organischen Chemie hervor. Ebenso suchte Cooke[3]) alle Elemente in 6 Reihen zu ordnen, deren Atomgewichte durch die Formeln 8 + n.9, 4 oder 8 + n.8, 8 + n.6, 6 + n.5, 4 + n.4 oder 2 + n.4 und 1 + n.3 dargestellt werden sollten; n ist dabei eine ganze Zahl.

Am bekanntesten von all diesen Spekulationen sind die von Dumas[4]) geworden, die indessen an Neuem nur die Annahme etwas komplizierterer arithmetischer Reihen mit mehrfachen Inkrementen a + md + nd′ oder pa + md + nd′, wo m, n, p ganze Zahlen sind, enthalten. Für die Reihe Fl, Cl, Br, J stellt Dumas z. B. die Formel 9 + m.16·5 + n.28 auf, für N, P, As, Sb, Bi 14 + m.17 + n.44 (wobei stets m = 1 bleibt) u. s. w.

Ausser den Genannten hat noch eine grosse Zahl anderer Autoren sich an den Versuchen betheiligt, die Atomgewichte gesetzmässig zu ordnen; besonders zahlreich finden sich Engländer unter denselben. Einen Einfluss auf die Entwicklung der Chemie haben alle diese Versuche, die mehr oder weniger Variationen der von Pettenkofer angegebenen Ideen (wenn auch wohl meistenteils selbständig gefunden) waren, nicht erlangt; ein solcher wurde erst durch das System ausgeübt, in welchem ohne jegliche Willkür alle Elemente nach der Reihe ihrer Atomgewichte geordnet waren.

4. **Das periodische System.** Wer zuerst auf den Gedanken gekommen ist, die Grösse des Atomgewichts als einziges Prinzip für die Anordnung der Elemente zu benutzen, ist nicht mit Sicherheit festgestellt[5]) und auch von verhältnismässig geringem Belang. In das Verdienst, das

[1]) Pogg. 83, 56. 1852. [2]) Phil. Mag. (4) 5, 313. 1853. [3]) Sill. (2) 17, 387. 1854. [4]) C. rend. 45, 709. 1857. [5]) Es scheint unzweifelhaft, dass Newlands gegründete Ansprüche darauf hat, wichtige Teile des periodischen Gesetzes vor Mendelejew erkannt zu haben (B. B. 11, 516. 1878).

Prinzip für die Klassifikation der Elemente fruchtbar gemacht zu haben, teilen sich zwei Forscher, D. Mendelejew und Loth. Meyer. In demselben Jahre 1869 veröffentlichten Mendelejew in dem Journal der russischen chemischen Gesellschaft, und Loth. Meyer im 7. Supplementbande von Liebigs Annalen Abhandlungen, die, prinzipiell übereinstimmend, im Einzelnen auf verschiedene Weise den gleichen Grundgedanken entwickelten, dass die Eigenschaften der chemischen Elemente periodische Funktionen ihrer Atomgewichte sind. Man übersieht augenblicklich, dass diese Ideė alle früher besprochenen Regelmässigkeiten in sich fasst und gleichzeitig viel weiter geht, als jene.

Anfangs begegnete diese Anordnung zahlreichen Schwierigkeiten, die in der unrichtigen Bestimmung und Wahl einzelner Atomgewichte lagen, und fand nur geringes Entgegenkommen bei den Chemikern. Als aber eine Thatsache nach der anderen sich dem System fügte, und als die kühnen Voraussagungen Mendelejews über die Eigenschaften noch nicht entdeckter Elemente durch inzwischen gemachte Entdeckungen bestätigt wurden, da hörte auch der Widerstand auf, und gegenwärtig gilt das periodische System als rationellster Ausdruck der Systematik der unzerlegten Stoffe.

Die einzelnen Phasen der Entwicklung des periodischen Systems sollen hier nicht vorgeführt werden; ich begnüge mich mit den letzten Formen, welche beide Entdecker demselben gegeben haben, und die im wesentlichen übereinstimmen. Die Tafel von Mendelejew [1]) lautet

			I	II	III	IV	V	VI
R_2O	I		Li 7	K 39	Rb 85	Cs 133	—	—
RO	II		Be 9	Ca 40	Sr 87	Ba 137	—	—
R_2O_3	III		B 11	Sc 44	Y 89	La 138	Yb 173	—
RO_2	IV	H_4C	C 12	Ti 48	Zr 90	Ce 142	—	Th
R_2O_5	V	H_3N	N 14	V 51	Nb 94	Di 146	Ta 182	—
RO_3	VI	H_2O	O 16	Cr 52	Mo 96	—	W 184	U
R_2O_7	VII	HFl	Fl 19	Mn 55	—	—	—	—
RO_4				Fe 56	Ru 103	—	Os 192?	—
	VIII			Co 58	Rh 104	—	Ir 193	—
				Ni 59	Pd 106	—	Pt 195	—
R_2O	I	HI	Na 23	Cu 63	Ag 108	—	Au 196	—
RO	II		Mg 24	Zn 65	Cd 112	—	Hg 200	—
R_2O_3	III		Al 27	Ga 69	In 113	—	Tl 204	—
RO_2	IV	H_4R	Si 28	—	Sn 118	—	Pb 206	—
R_2O_5	V	H_3R	P 31	As 75	Sb 120	—	Bi 209	—
RO_3	VI	H_2R	S 32	Se 79	Te 125	—	—	—
R_2O_7	VII	HR	Cl 35·5	Br 80	J 127	—	—	—

[1]) B. B. 14, 2822. 1881.

Lothar Meyer giebt dagegen folgende Anordnung[1]) (Mod. Theor. 4. Aufl. 138. 1881—1883):

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li 7·0	Be 9·3	B 11·0	C 12·0	N 14·0	O 16·0	Fl 19·1	—
Na 23·0	Mg 24·3	Al 27·3	Si 28	P 31·0	S 32·0	Cl 35·4	—
K 39·0	Ca 40·0	Sc 45	Ti 48	V 51·2	Cr 52·4	Mn 54·8	Fe Co Ni 56 58.6 58.6
Cu 63·3	Zn 64·9	Ga 69·9	—	As 74·9	Sc 78·9	Br 79·8	—
Rb 85·2	Sr 87·2	Y 88	Zr 90	Nb 94	Mo 95·8	—	Ru Rh Pd 103.5 104.1 106.2
Ag 107·7	Cd 111·6	In 113·4	Sn 117·8	Sb 122	Te 125[2])	J 126·5	—
Cs 132·0	Ba 136·8	La Di Ce 139 140 141	—	—	—	—	—
—	Ng 150?	—	—	—	—	—	—
—	—	Yb	—	Ta 182	W 184	—	Os Ir Pt 198? 192.7 195
Au 196·2	Hg 199·8	Tl 203·6	Pb 206·4	Bi 210	—	—	—
—	—	—	Th 233·9?	—	U 240	—	—

Wie man sieht, sind die beiden Tabellen im Prinzip identisch, bis auf die Anordnung von La, Ce, Di, die L. Meyer in dieselbe Kolumne einordnet, während Mendelejew sie verschiedenen Kolumnen zuordnet, was durch das Cerdioxyd CeO_2 und das von Brauner neuerdings entdeckte Didymoxyd Di_2O_5 gerechtfertigt wird.

Der sachliche Inhalt beider Tabellen ist folgender. Ordnet man die Elemente nach der Grösse der Atomgewichte in eine Reihe, so lässt sich diese in eine Anzahl Abschnitte zerlegen, deren entsprechende Glieder entsprechende Eigenschaften haben. Bei Mendelejew sind es 15 Reihen, die paarweise gleich bezeichnet sind, bei L. Meyer 8 Reihen. Der Unterschied ist dadurch bedingt, dass die Periodicität eine doppelte ist, indem die Glieder 1, 3, 5, 7 ··· jeder Kolumne, sowie die Glieder 2, 4, 6, 8 ··· unter einander grössere Analogie haben, als die paarzahligen mit den unpaarzahligen; Mendelejew hat sie deshalb getrennt, während Meyer sie bei einander liess.

Man findet in den Tabellen die seit lange als verwandt angesehenen Elemente regelmässige Reihen bildend, deren jede 4—5 (resp. 8—9) Glieder zählt. Darunter sind freilich manche Zusammenstellungen entstanden, welche früher nicht gemacht worden sind, indessen lässt sich auch bei diesen eine Analogie nicht verkennen.

Ebenso sind häufig Analogien vorhanden, wenn man die nach der Reihe der Atomgewichte aufeinander folgenden Elemente vergleicht, wie

[1]) Die Atomgewichte sind auf O = 15·96 bezogen. [2]) Inzwischen korrigiert.

man am deutlichsten in der Reihe V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, und in vielen anderen sieht.

Insbesondere ordnen sich die physikalischen Eigenschaften der Elemente, ihre Raumerfüllung, Schmelzbarkeit, ihr elektrisches Verhalten u. s. w. so an, dass die numerischen Werte derselben in den Reihen regelmässig auf- und absteigen; in der Folge wird, bei Gelegenheit der entsprechenden Kapitel, auf diese Verhältnisse aufmerksam gemacht werden.

Diejenige Regelmässigkeit, welche am meisten ins Auge fällt, ist durch den Eingang der Tabelle von Mendelejew klar gemacht; es ist die Zusammensetzung der Oxyde und Hydrüre. Mendelejew ist der erste, welcher sie in seiner grossen Abhandlung[1]) dargelegt hat. Wie man sieht, steigt der Sauerstoffgehalt der Oxyde regelmässig mit wachsendem Atomgewicht bis zum Maximum RO_4 und fällt dann plötzlich auf R_2O, um wieder eben so regelmässig zu steigen. Gleichzeitig nimmt der Wasserstoffgehalt der Hydrüre (soweit solche bekannt sind), ebenso regelmässig bei IV bis VII von 4 auf 1 ab.

5. **Anwendungen des periodischen Gesetzes.** In der erwähnten Abhandlung hat Mendelejew die Gesetzmässsigkeit der Eigenschaften angewendet, um das Atomgewicht wenig gekannter oder der Analogieen entbehrenden Elemente unter den möglichen zu bestimmen. So zeigt er, dass das Indium, dessen Äquivalent 38 ist, von den Atomgewichten 38, 76, 114, 152, 190 u. s. w., die den Formeln des Oxyds In_2O, InO, In_2O_3, InO_2, In_2O_5 u. s. w. entsprechen würden, nur den Wert 114 bekommen kann, da die Eigenschaften des Oxyds das Metall weder zwischen Cl und K, noch zwischen As und Se, noch in die Rubrik der Eisen- und Platinmetalle zu stellen gestatten. Es bleibt somit nur das Atomgewicht 114 übrig, welches in der Folge durch die physikalischen Eigenschaften des Metalls, insbesondere seine spezifische Wärme bestätigt wurde. Ebenso wiesen Mendelejew und Meyer dem Uran, das damals nicht recht untergebracht war, die später durch Cl. Zimmermann völlig gerechtfertigte Stellung mit dem Atomgewicht 240 zu. Auch Cer, Lanthan und Didym erhielten durch Mendelejew zuerst ihre richtige Stellung.

Ferner bestimmte Mendelejew die Eigenschaften einer Reihe von Elementen, deren Platz im System noch nicht eingenommen war. So muss dem Bor ein Element mit dem Atomgewicht 44 analog sein, dessen Oxyd die Formel R_2O_3 hat, und nicht besonders ausgeprägte Eigenschaften besitzt, da es zwischen CaO und TiO_2 fällt; es wird etwas stärker als Thonerde sein und ein ziemlich schwerlösliches Sulfat bilden; es wird

[1]) Lieb. Ann. Suppl. 8, 133. 1872.

vermutlich mit dem nächsten Gliede der Reihe, Yttrium, zusammen vorkommen, und schwer von demselben zu trennen sein. Es wird ein deutliches Spektrum geben. „Das Oxyd wird natürlich in Alkalien unlöslich sein," die Salze werden farblos sein und mit KOH, K_2CO_3, HNa_2PO_4 u. s. w. gallertartige Niederschläge geben; Kaliumsulfat liefert ein alaunartiges Doppelsalz u. s. w. u. s. w.

Zehn Jahre später hat das von Nilson entdeckte Scandium dieses detaillierte Programm Punkt für Punkt erfüllt![1])

Ebenso sagte Mendelejew die Eigenschaften des von Lecocq de Boisbaudran entdeckten Galliums voraus, sowie die des noch unbekannten Elements mit dem Atomgewicht 72. Erstere sind gleichfalls bestätigt worden.

Eine weitere Anwendung hat das periodische Gesetz zur Korrektion der Atomgewichte gefunden. Tellur nimmt nach den Daten von Berzelius und Hauer nicht den passenden Platz ein, da es nicht zwischen Jod und Cäsium, sondern zwischen Antimon und Jod gehört; sein Atomgewicht muss also unter 127 liegen. In neuester Zeit gab B. Brauner den Wert 125 an. Ebenso bestätigten sich die von Mendelejew geäusserten Bedenken gegen die Atomgewichte von Platin und Iridium durch Seuberts Arbeiten. Die Korrektion von Osmium steht noch aus.

Endlich entwickelt Mendelejew, wie das periodische System zur Aufsuchung unbekannter, aber durch die Analogie wahrscheinlicher Verbindungen führen kann.

Schliesslich wären noch einige Worte über die eigentümliche Stellung zu sagen, welche die Metalle der Platin- und Eisengruppe zwischen den übrigen einnehmen. Ihre Atomgewichte und Eigenschaften liegen sehr viel näher an einander, als sonst zu beobachten ist; infolge dessen lassen sie sich nicht, wie die übrigen Elemente, in charakteristisch verschiedene Reihen einordnen, sondern bilden zusammengehörige Gruppen, welche auch in der Natur häufig gemeinschaftlich vorkommen. Den Atomgewichten nach fallen sie gleichfalls sozusagen aus der Tafel heraus, wie insbesondere bei der Anordnung von L. Meyer deutlich wird.

6. **Schluss.** Die zahlreichen und unerwarteten Aufschlüsse, welche das periodische System über die Beziehungen der Atome unter einander gegeben hat, dürfen uns nicht gegen gewisse Schwierigkeiten, die sich bei der Durchführung desselben ergeben haben, blind machen. So ist die Diskussion über das richtige Atomgewicht des Berylliums noch nicht geschlossen, da gegen die oben gegebene Einordnung desselben mancherlei

---

[1]) Vgl. B. B. 13, 1442. 1880.

Gründe lebhaft geltend gemacht werden. Ferner werden Elemente von einander entfernt, die sich in ihren Verbindungsformen nahe stehen, wie z. B. Quecksilber vom Kupfer, mit dem es jedenfalls mehr Ähnlichkeit hat, als mit Zink und Cadmium. Natrium wird von den eigentlichen Alkalimetallen entfernt und zu Kupfer, Silber und Gold gestellt, von welchen höchstens das Silber durch die Isomorphie der wasserfreien Sulfate eine Beziehung zeigt. Auch sind die von Mendelejew hervorgehobenen charakteristischen Oxydationsstufen weder die einzigen, noch die niedersten, noch auch die höchsten, ja sie sind häufig nicht einmal bekannt und nicht existenzfähig.

Diese Einwände sind nicht gemacht, um das periodische Gesetz zu widerlegen. Dazu sind sie zu wenig zahlreich, und ihnen stehen zu viele günstige Fälle gegenüber. Sie sollen nur darauf hinweisen, dass das Gesetz in seiner gegenwärtigen Form erst den Anfang einer vielversprechenden Ideenreihe bildet. Der Begriff der Analogie der Elemente hat noch zu viel Unbestimmtes, um sich mit Schärfe anwenden zu lassen; es giebt noch keinen numerischen Ausdruck für denselben. Ferner ist das Verhältnis der multiplen Proportionen zum periodischen Gesetz zu erforschen. Mendelejew weist mit Recht darauf hin, dass die gegenwärtig herrschenden Anschauungen über die Valenz der Elementaratome wirkliche Bedeutung nur für die Kohlenstoffverbindungen haben und mit den anorganischen Verbindungen fortwährend in Widerspruch geraten; man darf die Hoffnung hegen, dass eine Theorie der chemischen Verbindungen, die beiden Teilen der Chemie gleichermassen gerecht wird, gerade aus dem Verhältnis der multiplen Proportionen zum periodischen Gesetz sich entwickeln wird.

Endlich kann nicht unerwähnt bleiben, dass beim Nachdenken über die Ursachen des periodischen Gesetzes sich dieselben metaphysischen Konsequenzen aufdrängen, welche als Ausgangspunkte der Proutschen Hypothese gedient haben, und durch die annähernde und teilweise Übereinstimmung derselben mit der Erfahrung einigermassen unterstützt worden sind. Wenn die Eigenschaften der Elemente sich als Funktionen der Atomgewichte erweisen, so liegt es nahe, in diesen auch die Ursache jener zu suchen, und dabei lässt sich die Vorstellung von einer einheitlichen Urmaterie, deren verschiedenartiger Agglomerationszustand die Verschiedenartigkeit der Elemente bedingt, kaum von der Hand weisen. Diese Hypothesen sind weitgehend, und von zuverlässiger Begründung weit entfernt, aber sie entsprechen der allgemeinen Tendenz der Naturwissenschaft, das bunte Mosaik qualitativer Wesensunterschiede in ein System quantitativer Massbestimmungen aufzulösen.

Zweites Buch.

Stöchiometrie gasförmiger Stoffe.

Erstes Kapitel. Die allgemeinen Eigenschaften der Gase.

1. **Das Gesetz von Boyle.** Im gasförmigen Aggregatzustande ist die Materie durch die Fähigkeit, jeden beliebigen Raum gleichförmig zu erfüllen, sowie durch die Abwesenheit jeder eigenen Form ausgezeichnet. Sie nimmt dabei verhältnismässig den grössten Raum ein und gehorcht einfacheren Gesetzen, als in den anderen Zuständen.

Einer gegebenen Gasmenge kommt ein bestimmtes Volum nur insofern zu, als sie unter einem bestimmten Druck steht und eine bestimmte Temperatur besitzt. Gegen Änderungen beider verhalten sich alle Gase, unbeeinflusst durch ihre chemische Beschaffenheit, gleichförmig, indem sie bei wechselndem Druck das Volum im umgekehrten Verhältnisse des Druckes ändern, bei wechselnder Temperatur sich um den gleichen Bruchteil ihres anfänglichen Volums ausdehnen oder zusammenziehen.

Das erste dieser beiden Gesetze ist 1662 von Boyle entdeckt worden und wird gegenwärtig mehr und mehr nach seinem ersten Urheber benannt, während es früher ausschliesslich den Namen Mariottes trug, welcher es erst 1679 mitteilte. Der algebraische Ausdruck des Boyleschen Gesetzes lautet, wenn $v_0 p_0$ und vp für zwei Zustände derselben Gasmenge die zugehörigen Volume und Drucke bedeuten:

$$v_0 : v = p : p_0 \text{ oder } pv = p_0 v_0 .$$

Das Produkt von Druck und Volum einer gegebenen Gasmasse bleibt also, konstante Temperatur vorausgesetzt, unveränderlich.

2. **Gesetz von Gay-Lussac und Dalton.** Das zweite Gesetz, nach welchem alle Gase bei gleicher Temperatur ihr Volum um gleiche Anteile ändern, ist fast gleichzeitig von Dalton und von Gay-Lussac gefunden worden; der letztere begann seine wissenschaftliche Laufbahn mit dieser Entdeckung. Für die Temperaturänderung zwischen dem Schmelzpunkt

des Eises und dem Siedepunkt des Wassers bei 76 cm Barometerstand vergrössern sich 1000 Raumteile auf 1367. Wie bekannt, hat man den Gasen den Rang thermometrischer Normalsubstanzen eingeräumt; man hat den Temperaturstufen, welche durch je $\frac{1}{100}$ dieser Ausdehnung bestimmt werden[1]), den Namen Centesimalgrade beigelegt und kann daher sagen: die Gase dehnen sich proportional der Temperatur aus. Der Bruchteil der Ausdehnung, welcher auf einen Temperaturgrad entfällt, beträgt 0·00367 des Volums bei 0° und heisst der Ausdehnungskoeffizient der Gase. Man bezeichnet ihn gewöhnlich mit dem Buchstaben α. Ist v_t das Volum bei der Temperatur t^0 und v_0 das bei 0°, so ist die Formel $v_t = v_0(1 + \alpha t)$ der Ausdruck von Gay-Lussacs Ausdehnungsgesetz.

Bei gleichzeitigen Änderungen von Druck und Temperatur hat man beide Gesetze zu kombinieren und gelangt zu der wichtigen Formel

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t).$$

Man kann diesem Ausdruck beider Gesetze eine andere Gestalt geben, wenn man die Temperatur nicht vom Schmelzpunkte des Eises aus zählt, sondern ihren Anfangspunkt durch folgende Überlegung bestimmt. Für jeden Temperaturgrad aufwärts wächst das Volum um 0·00367 oder $\frac{1}{273}$ des bei 0° eingenommenen. Denken wir uns die Temperatur von 0° aus stufenweise erniedrigt, so wäre, wenn das Gay-Lussacsche Gesetz seine Geltung behielte, bei —273° das Volum des Gases auf Null reduziert. Diese Temperatur ist bisher bei weitem nicht erreicht worden, und es ist keine Aussicht vorhanden, sie jemals zu erreichen; für unseren Zweck dient dieser hypothetische Temperaturgrad nur einer neuen Zählung als Ausgangspunkt, der den Namen des **absoluten Nullpunkts** erhalten hat, während die von demselben aus gezählten Centesimalgrade **absolute Temperaturen** heissen. Wir bezeichnen sie mit dem grossen Buchstaben T und haben der Definition gemäss folgende Beziehung zu den wie gewöhnlich gemessenen Temperaturen: $T = 273 + t$. Führen wir dies in die obige Gleichung ein, so kommt

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} \cdot T = RT.$$

Das Produkt pv ist der absoluten Temperatur proportional.

3. **Spezifisches Gewicht der Gase.** Betrachten wir von verschiedenen Gasen gleiche Volume, so bleiben dieselben gleich, welchen Änderungen von Druck und Temperatur wir auch dieselben aussetzen,

[1]) Die ursprüngliche Gradeinteilung geschah nach der Ausdehnung des Quecksilbers, welche bei niederen Temperaturen der der Gase fast genau proportional ist; heute betrachtet man aber das Luftthermometer als das Normalinstrument.

vorausgesetzt nur, dass diese Änderungen alle Gase in gleicher Weise treffen und dass keines in einen anderen Aggregatzustand übergeht oder dem nahe kommt. Daher ist das Verhältnis der Massen und Gewichte gleicher Volume der Gase stets dasselbe, wenn beide unter gleichen Bedingungen stehen. Man hat dies Verhalten dazu benutzt, um die gewöhnliche Definition des spezifischen Gewichtes der Gase darauf zu begründen, indem man als Normalgas die atmosphärische Luft nimmt und das Gewicht einer beliebigen Gasmenge von irgend welchem Druck und beliebiger Temperatur mit dem eines gleichen Luftvolums unter gleichen Umständen dividiert. Um also das spezifische Gewicht eines Gases zu bestimmen, hat man sein Gewicht und Volum, sowie Druck und Temperatur zu ermitteln, und ersteres durch das entsprechende Luftgewicht zu teilen.

Somit ist es wichtig, das Gewicht der Volumeinheit Luft unter bestimmten Umständen genau zu kennen, um daraus dasselbe für alle anderen Umstände zu berechnen. Diese Aufgabe ist von Regnault mit aller wünschenswerten Genauigkeit gelöst worden, indem er fand, dass ein Liter trockener und kohlensäure- wie ammoniakfreier Luft bei 0° C und einem Barometerstande von 76 cm in Paris 1·293187 g wog. In dem für flüssige und feste Körper gebräuchlichen Sinne ist das spezifische Gewicht der Luft daher 0·001293187, indem dieses als Verhältnis zwischen Masse und Raum definiert wird, als Einheit des Raumes aber in diesem Buch das Kubikcentimeter, als Einheit der Masse das Gramm oder die Masse von einem Kcm destillierten Wassers bei + 4° C gelten soll. Das spezifische Volum der Luft, oder das Volum der Masseneinheit ist 773·276.

Unter anderen Umständen, beim Druck p und der Temperatur t wiegt die Volumeinheit Luft, gemäss den obigen Formeln

$$0{\cdot}001293187 \frac{p}{76 \times (1 + 0{\cdot}00367\,t)}\ \text{g, und ihr spezifisches Volum ist}$$

$$773{\cdot}276 \frac{76 \times (1 + 0{\cdot}00367\,t)}{p}.$$

Um die entsprechenden Werte für andere Gase zu finden, hat man die obigen Ausdrücke nur mit dem auf Luft = 1 bezogenen spezifischen Gewicht derselben zu multiplizieren, resp. zu dividieren.

Die soeben definierte Konstante $R = \alpha p_0 v_0$ wird häufig bei Rechnungen gebraucht. Ihr numerischer Wert ist für Luft leicht zu bestimmen, da $\alpha = \frac{1}{273}$, $v_0 = 773{\cdot}276$, wie eben berechnet, und $p_0 = 76$ cm Quecksilber ist. Dieser Druck beträgt, wenn man ihn in Gewicht, Gramm pro Quadratcentimeter auswertet, 1033·2, so dass wir haben

Luft $R = 29267$ Sauerstoff $R = 26470$.

Für die anderen Gase ändert sich die Konstante umgekehrt proportional ihrem auf Luft bezogenen spezifischen Gewicht, so dass für ein beliebiges Gas $R = \frac{29267}{d}$ zu setzen ist. Um endlich R aus dem Molekulargewicht M eines Gases (s. w. u.) zu finden, hat man, da das Molekulargewicht des Sauerstoffs $= 32$ ist, $R = \frac{847040}{M}$.

4. **Andere Einheiten.** Die Formeln bedürfen indessen ergänzende Bemerkungen nach zweierlei Richtung. Einmal ist die Luft kein einfacher Körper, sondern ein Gemenge von wechselnden Anteilen Sauerstoff und Stickstoff, dessen Volumgewicht also nicht immer dasselbe bleiben kann. Regnault empfand diesen Übelstand sehr bei seinen bald mitzuteilenden Gaswägungen und schlug daher vor, ein leicht rein zu beschaffendes Gas, etwa Sauerstoff, als Normalsubstanz zu wählen. Der Vorschlag ist durchaus rationell, und wie die neuerdings von Jolly [1]) ausgeführten Wägungen von Luft, die zu verschiedenen Zeiten geschöpft war, zeigen, einem wirklichen Bedürfnis entsprechend. Jolly fand das Gewicht eines bestimmten Luftvolums (etwas mehr als 1 l betragend) zwischen 1·30493 und 1·30575, also um fast ein Promille schwankend

Für Sauerstoff wäre das spezifische Gewicht und Volum, entsprechend den obigen Daten für Luft

$$\text{spez. Gew.} = 0{\cdot}00142980 \frac{p}{76 \times (1 + 0{\cdot}00367\, t)},$$

$$\text{spez. Vol.} = 699{\cdot}39 \frac{76 \times (1 + 0{\cdot}00367\, t)}{p},$$

wie sich leicht daraus ergiebt, dass derselbe 1·10563 mal schwerer ist, als die Luft.

Speziell von den Chemikern wird endlich häufig der Wasserstoff als Normalgas benutzt, dessen Volumgewicht indessen nicht gleich Eins, sondern, aus bald zu besprechenden Gründen, gleich Zwei gesetzt wird. Regnault hat es 0·06926 mal so schwer, wie Luft gefunden, woraus für das spezifische Gewicht und spezifische Volum bei 0° und 76 cm Barometerstand die Werte 0·000089567, resp. 11164·9 folgen.

5. **Der Normaldruck.** Eine zweite Bemerkung muss über die Definition des „Normalzustandes" eines Gases, 0° C und 76 cm Barometerstand gemacht werden. Zwar die Definition der Temperatur des schmelzenden Eises bedarf keiner näheren Bestimmung, da unter den Versuchs-

[1]) Wied. Ann. 6, 532. 1879.

umständen keine irgend merklichen Verschiedenheiten [1]) auftreten können, wohl aber ist der Normaldruck durch 76 cm Barometerstand noch keineswegs definiert. Der Druck, welchen die Quecksilbersäule des Barometers ausübt, hängt ausser von der Höhe noch von der Intensität der Schwere ab, letztere ändert sich aber mit der geographischen Breite φ und der Meereshöhe h nach der bekannten Formel [2])

$$g = 980 \cdot 533 - 2 \cdot 5107 \cos 2\varphi - 0 \cdot 000203\, h.$$

Die Meereshöhe ist in Metern auszudrücken. Für Paris beträgt die Schwere 980·86.

In demselben Masse, wie g wächst oder abnimmt, ändert sich der Druck, welcher durch 76 cm Quecksilbersäule ausgeübt wird, und in demselben Masse auch das Gewicht von einem Liter Gas. Man kommt somit infolge der Definition des Normaldruckes auf das absurde Resultat, dass das spezifische Gewicht der Gase von der geographischen Breite und der Meereshöhe abhängig ist.

Aus dieser Schwierigkeit hilft nur der Übergang auf die sog. absoluten Einheiten, Gramm, Centimeter und Sekunde. Da durch die Schwere ein Gramm Substanz unter 45° Breite und in Meereshöhe um 980·533 cm in der Sekunde beschleunigt wird, so ist die Intensität der Schwere daselbst 980·533 absolute Einheiten. Der Druck, den eine Quecksilbersäule von 76 cm Höhe und 1 cm^2 Querschnitt [3]) ausübt, beträgt $76 \times 13 \cdot 5953 \times 980 \cdot 533 = 1013130$ absolute Einheiten. Trifft man die sehr naheliegende Wahl, als Normaldruck den von einer Million absoluten Einheiten gelten zu lassen, so wird der Normalbarometerstand unter 45° Breite beinahe genau 75 cm, nämlich 75·015 cm, der von Paris 74·990, und allgemein der Barometerstand, welcher an jedem Orte gleich 10^6 absoluten Einheiten ist

$$B = 75 \cdot 015 + 0 \cdot 1924 \cos 2\varphi + 0 \cdot 0000156\, h,$$

wo h wieder in Metern zu nehmen ist. Für diesen Druck wird das Volumgewicht von Luft und Sauerstoff

Luft 0·00127675 Sauerstoff 0·00141160.

So sehr die allgemeine Annahme des vorgeschlagenen Normaldruckes von 10^6 Einheiten zu wünschen ist, und so sicher dieser oder ein ähn-

---

[1]) Der Druck hat einen kleinen Einfluss auf die Schmelztemperatur, 0·0075° C pro Atmosphäre, so dass unter gewöhnlichen Umständen die Schwankungen infolge der Änderungen des Barometerstandes nicht über $\frac{1}{1000}$ Grad betragen.

[2]) Maxwell, Theorie d. Wärme. Braunschw. 1878. S. 97.

[3]) Das spezifische Gewicht des Quecksilbers ist 13·5953.



licher Schritt in der Zukunft wird gethan werden müssen, ist doch zur Zeit keine Aussicht dazu vorhanden, weil bei dieser Gelegenheit auch die Definition des Siedepunktes des Wassers, also der Gradwert der Temperaturskala, und damit das ganze Heer der davon abhängigen Konstanten geändert werden müsste. Heute hilft man sich, wo es auf volle Genauigkeit ankommt, damit, dass man den Druck von 76 cm Quecksilber in Paris als Normaldruck ansieht.

6. **Abweichungen vom Boyleschen Gesetze.** Neben den soeben besprochenenen Ungenauigkeiten der Definitionen machen sich noch andere bei der Bestimmung der Gasdichten geltend, welche nicht formaler, sondern physikalischer Natur sind, denn das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz ist zwar ein einfacher Ausdruck des Verhaltens der Gase gegen Druck und Temperatur, aber durchaus kein strenger. Schon am Ende des vorigen Jahrhundert sind Abweichungen vom Boyleschen Gesetz beobachtet worden, von van Marum beim Ammoniak; später fand Oerstedt solche beim Schwefeldioxyd, und 1827 stellte Despretz[1]) allgemein die Ansicht auf, dass alle Gase in der Nähe ihres Verflüssigungspunktes in dem Sinne vom Boyleschen Gesetz abweichen, dass sie bei zunehmendem Drucke kleinere Volume annehmen, als dem Gesetz entspricht. Der Satz wurde durch Beobachtungen am Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Cyan und Ammoniak bestätigt. Despretz giebt folgende Vergleichstabelle, deren Zahlen die aus den beobachteten Volumverringerungen berechneten Druckgrössen darstellen, also umgekehrt proportional den Volumen sind:

Luft	Ammoniak
1·819 m	1·850 m
2·582	2·663
3·863	4·132

Die permanenten Gase Luft und Wasserstoff stimmen bis 15 Atm. überein. Die Drucke wurden nicht direkt gemessen, sondern aus den Volumänderungen der Luft erschlossen; ob letztere selbst dem Boyleschen Gesetze folge, blieb unbekannt.

7. Mit grösseren Mitteln unternahmen 1829 Dulong und Arago[2]) das Studium der Luft in bezug auf das fragliche Gesetz, indem sie den Druck direkt durch Quecksilber massen. Zwischen 1 und 27 Atm. konnte keine sichere Abweichung erkannt werden; die Unterschiede waren geringer, als $\frac{1}{100}$ des Volums und nahmen nicht mit dem Drucke zu, wie

[1]) Ann. ch. ph. 34, 335. 1827.
[2]) Ann. ch. ph. (2) 43, 74. 1830.

es hätte der Fall sein müssen, wenn es sich um Abweichungen vom Gesetz gehandelt hätte. Die beabsichtigte Ausdehnung der Versuche auf andere Gase musste infolge administrativer Massregelungen unterbleiben.

8. Pouillet[1]) füllte diese Lücke aus, indem er in einem geeigneten Kompressionsapparat die Volumänderungen der Luft mit denen von Schwefeldioxyd, Ammoniak, Kohlensäure, Stickstoffoxydul, Methan (CH_4) und Äthylen (C_2H_4), Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Stickstoffoxyd und Kohlenoxyd verglich. Die sechs ersten Gase wichen zunehmend mit dem Drucke von der Luft ab, indem sie stets ein kleineres Volum als diese zeigten; auch Methan und Äthylen liessen sich stärker verdichten, obwohl sie im flüssigen Zustande nicht bekannt waren, dagegen stimmten die übrigen Gase mit der Luft vollkommen überein. Die nachfolgende Tabelle giebt eine Vorstellung von der Grösse der Abweichungen; die Zahlen stellen die Volumina der überschriebenen Gase unter den bezeichneten Drucken dar, wenn das der Luft gleich eins gesetzt wird.

Druck in Atm.	Kohlensäure	Stickstoffoxydul	Methan	Äthylen
1	1·000	1·000	1·000	1·000
2	1·000	0·996	0·998	0·994
4	1·000	0·988	0·995	0·989
5	0·989	0·983	0·992	0·986
$6^2/_3$	0·980	0·971	0·989	0·983
10	0·965	0·956	0·981	0·972
20	0·919	0·896	0·956	0·955
25	0·880	0·849	0·951	0·948
$33^1/_3$	0·808	0·787	0·951	0·931
40	0·739	0·732	0·940	0·919
50	—	—	0·907	0·899
83	—	—	—	0·850

Auch Pouillet verglich nur die Kompressibilität der Luft mit der der anderen Gase, ohne die Drucke direkt zu messen; die angegebenen Werte sind aus den Volumen der Luft abgeleitet.

9. Sehr umfassende und genaue Versuche rühren von Regnault her, welcher mit seinem bekannten experimentellen Geschick und über reichliche Mittel verfügend, das Problem in der umfassendsten Weise bearbeitete. Er mass die Drucke direkt durch Quecksilber und verfeinerte die Volumbestimmung wesentlich durch einen besonderen Kunstgriff, indem er nicht mit demselben Luftvolum bis zu den hohen Drucken hinauf ging, wobei die Messungsfehler des stark verkleinerten Volums einen immerfort wachsenden Einfluss erlangen, sondern Luft von wechselndem

[1]) Élem. de phys. I, 327.

Druck in das Messrohr brachte und die Druckänderung bestimmte, welche zur Volumänderung bis auf die Hälfte erforderlich war.

Die allgemeinen Resultate dieser Arbeit sind sehr populär geworden; es ergab sich, dass kein Gas dem Gesetze streng folge, und zwar lassen sich alle Gase mit Ausnahme des Wasserstoffs stärker komprimieren, als das Gesetz verlangt; der Wasserstoff dagegen erscheint als ein „gaz plus que parfait“, indem bei demselben die Volumverringerung durch Drucksteigerung kleiner ist, als berechnet.

10. Dass letzteres Verhalten, welches sehr unerwartet war, eine allgemeine Eigenschaft stark verdichteter Gase sei, zeigte einige Jahre später Natterer bei seinen Versuchen, Sauerstoff, Wasserstoff u. s. w. zu verflüssigen[1]). Aus seinen Daten teile ich, da es zunächst nur auf die Thatsache ankommt, mit, dass bei 3600 Atm., die mittelst einer dem Sicherheitsventil der Dampfkessel ähnlichen Vorrichtung gemessen wurden, in den Versuchsraum nicht 3600 Volume der nachbenannten Gase sich hineinpressen liessen, sondern nur

Stickstoff	710 Vol.	Leuchtgas	850 Vol.
Kohlenoxyd	730 „	Wasserstoff	1040 „
Luft	800 „		

War auch die Messmethode nicht hervorragend genau, so genügte sie doch vollkommen, die Thatsache sicher zu stellen und in ihren quantitativen Verhältnissen überblicken zu lassen.

11. So interessant Natterers Resultate waren, und so sehr sie zu einer genauen quantitativen Verfolgung des Phänomens aufforderten, dauerte es doch bis zum Jahre 1870, dass Cailletet[2]) und bald darauf Amagat entsprechende Messungen publizierten.

Cailletet brachte die hohen Drucke mittelst einer mit Wasser gefüllten Kompressionspumpe hervor und mass sie mit Hülfe verschiedener Vorrichtungen. Der eine von Desgoffe erfundene Apparat bestand aus einem gut in einen Stahlcylinder von geringem Lumen eingeschliffenen Stempel, welcher den Druck auf eine Platte von 212fachem Querschnitt übertrug, welche ihrerseits auf eine gleich grosse, mit einer dünnen Gummimembran bedeckte Quecksilberfläche drückte. Hierdurch wurde der Druck im Inneren der Quecksilbermasse auf $\frac{1}{212}$ des auf den Kolben wirkenden reduziert und konnte leicht an einem offenen Steigrohr abgelesen werden.

Die andere Vorrichtung bestand aus einem thermometerähnlichen

[1]) J. pr. Ch. 56, 127. 1852, aus Wien. Ak. Ber. 5, 6, 12.
[2]) C. rend. 70, 1131; 83, 1211; 84, 83; 88, 61 und 411.

Gefäss, auf welches von aussen der Druck wirkte. Die Kugel wird proportional dem Druck zusammengepresst und dadurch steigt die Flüssigkeit in dem Instrument gleichfalls proportional dem Druck. Cailletet hat durch spezielle Versuche gezeigt, dass die Proportionalität wirklich stattfindet, und dass auch keine merkliche elastische Nachwirkung die Angaben dieses Manometers stört.

Späterhin hat Cailletet mit direkten Drucken operiert, die er mit Hülfe eines langen, mit Quecksilber gefüllten Rohres aus weichem Stahl erzeugte. Das Glasrohr mit dem zu komprimierenden Gase wurde am unteren Ende der Röhre befestigt und in den artesischen Brunnen zu Butte aux Cailles hinabgelassen. Da der Quecksilberstand im Glasapparat nicht direkt abgelesen werden konnte, vergoldete Cailletet das Innere des letzteren; das aufsteigende Quecksilber löste das Gold auf und liess die Höhe, bis zu welcher es gestiegen war, nach dem Aufwinden des Ganzen leicht erkennen.

12. Ich gebe die Einzelheiten von Cailletets Messungen nicht wieder, da gleichzeitig Amagat denselben Gegenstand in viel umfassenderer Weise bearbeitet hat.

Mit Hülfe eines freien Quecksilbermanometers, das aus gezogenen Stahlröhren zusammengesetzt und zu Méons bei St. Étienne im Schacht Verpilleux des dortigen Steinkohlenbergwerks vertikal aufgestellt war, konnte er Quecksilbersäulen bis zu 327 m, entsprechend 430 Atm. in Anwendung bringen und die entsprechenden Drucke in Quecksilberhöhen direkt messen; Regnault war nur bis etwa 30 Atm. gekommen.

Der von Amagat angewendete Apparat bestand aus einer Kompressionspumpe, die zum Teil mit Quecksilber, zum Teil mit Glycerin angefüllt war; aus derselben trat das Quecksilber in ein Stück, welches gleichzeitig das Kompressionsgefäss mit dem zu untersuchenden Gase und das Manometer trug. Die Ablesungen an letzterem wurden gemacht, indem an der dem beabsichtigten Druck entsprechenden Stelle die Verbindung des Stahlrohrs gelöst wurde; der untere Teil des letzteren erhielt eine Glasröhre aufgesetzt, in welcher der Stand des Quecksilbers auf ein vorher bestimmtes Niveau gebracht werden konnte; gleichzeitig wurde am Kompressionsgefäss das Volum abgelesen. Letzteres bestand aus einem weiten Cylinder und einer angesetzten Capillare von 1 mm innerem, 10 mm äusserem Durchmesser und 500 mm Länge, welche mit einer Millimeterteilung versehen und kalibriert war. Um bei den sehr hohen Drucken nicht allzu kleine Volume zu bekommen, wandte Amagat drei verschiedene Gefässe an, bei denen das Verhältnis des Inhalts des cylindrischen und kapillaren Teils angemessen verschieden war.

Die Versuche mit dem direkten Manometer wurden bei mittlerer Temperatur, welche, da der Apparat in einem blinden Stollen aufgestellt war, so gut wie garnicht variirte, ausgeführt. Eine Angabe über die Höhe derselben habe ich nicht auffinden können. Sie erstreckten sich auf die Gase Stickstoff, Luft, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan und Äthylen; die am Stickstoff erhaltenen Resultate dienten späterhin, um das Verhalten der Gase bei höherer Temperatur im Laboratorium studieren zu können, indem statt des freien Quecksilbermanometers eine mit Stickstoff gefüllte Kompressionsröhre eingeschaltet wurde.

Das Resultat, zu dem Amagat gelangte, stimmt vollkommen mit dem von Natterer überein: bei sehr hohen Drucken nimmt das Produkt pv bei allen Gasen mit steigendem Druck zu, d. h. die Gase lassen sich weniger zusammenpressen, als dem Boyleschen Gesetz entspricht. Bei geringeren Drucken bestätigt sich dagegen das Resultat Regnaults, dass die Gase mit Ausnahme des Wasserstoffs stärker zusammengedrückt werden, als das Boylesche Gesetz verlangt. Anstatt also konstant zu sein, nimmt das Produkt von Druck und Volum, pv, bei den Gasen anfangs ab, erreicht ein Minimum, um alsdann wieder zu wachsen. Nur der Wasserstoff macht von diesem allgemeinen Gesetz eine Ausnahme; bei demselben ist sozusagen nur der letzte Teil dieser Beziehungen vorhanden, indem pv beständig wachsend gefunden wird.

13. **Einfluss der Temperatur auf die Abweichungen vom Boyleschen Gesetze.** Wie bereits erwähnt, hat Amagat nicht nur bei Zimmertemperatur Kompressionsversuche angestellt, sondern auch bei höheren Graden. Schon im Jahre 1873 publizierte er einige Versuche über die Elasticität der Luft und des Wasserstoffs bei 250° und 320°, aus welchen zu schliessen war, dass die Abweichungen vom Boyleschen Gesetz bei höherer Temperatur geringer wurden, und zwar sowohl die positiven des Wasserstoffs, wie die negativen der Luft. Die Messungen bezogen sich auf Drucke zwischen einer und 2 Atm.; das Verhältnis pv:p′v′ ergab sich [1]):

Luft		Wasserstoff	
0°	1·0015	0°	0·9995 (Regnault)
100°	1·0001	250°	0·9999
250°	1·0002		
320°	1·0002		

Einige Messungen an schwefliger Säure und Kohlensäure gaben noch mehr in die Augen fallende Resultate.[2]) Bei einem Anfangsdruck von

[1]) A. ch. ph. (4) 28, 274. 1873.
[2]) A. ch. ph. (4) 29, 246. 1873.

70 cm Quecksilber und einer Kompression auf die Hälfte des Volums fand sich das Verhältnis pv : p'v':

Schweflige Säure SO_2		Kohlensäure CO_2	
15°	1·0185	8°	1·0065
50°	1·0110	50°	1·0036
100°	1·0054	100°	1·0023
150°	1·0032	150°	1·0014
200°	1·0021	200°	1·0008
250°	1·0016	250°	1·0006

14. In der Folge benutzte Amagat, wie erwähnt, die mit dem freien Manometer im Schacht Verpilleux am Stickstoff gemachten Kompressionsversuche, um mit Hülfe eines mit Stickstoff gefüllten geschlossenen Manometers das Verhalten anderer Gase bei hohen Drucken und Temperaturen zu untersuchen. Ich gebe seine umfangreichen Tabellen,[1]) die sich bis auf 320 m Quecksilberdruck und 100° C erstrecken, nicht wieder, sondern begnüge mich, die Kurven zu reproduzieren, in welchen das Verhalten der Grösse pv, die nach dem Boyleschen Gesetz konstant sein sollte, dargestellt wird. Sie beziehen sich auf die Gase Stickstoff, Wasserstoff, Sumpfgas, Äthylen, Kohlensäure. Als Abscissen sind die Drucke in Metern Quecksilber, als Ordinaten die Produkte pv eingetragen. Leider hat Amagat versäumt, den Wert des Produkts für geringen Druck, etwa eine Atmosphäre, anzugeben, so dass sich die Grösse der Abweichung von diesem Wert nicht bestimmen lässt; Amagats Zahlen beginnen erst von 30 Atm.

Wenn die untersuchten Gase dem Boyleschen Gesetze genau folgten, so müssten die Kurven als horizontale Gerade verlaufen. Ein Absteigen derselben deutet an, dass das Produkt pv mit steigendem Drucke abnimmt, dass also die Gase sich stärker zusammendrücken lassen, als dem Gesetze entspricht, ein Aufsteigen zeigt das Gegenteil. An der Stelle eines Minimums oder Maximums läuft die Kurve einen Moment horizontal; hier folgt das Gas innerhalb enger Grenzen dem Gesetze. Man überzeugt sich beim Anblick der Kurven sofort vom Vorhandensein des Minimums des Produkts pv und von dem schliesslichen regelmässigen Wachstum desselben. Je höher die Temperatur ist, um so geringer fallen die Abweichungen vom Boyleschen Gesetz aus, und um so mehr nähert sich das Verhalten der Gase dem des Wasserstoffs, bei welchem das Minimum gar nicht vorhanden ist. Bei den verschiedenen Gasen sind die Abweichungen

[1]) A. ch. ph. (5) 22, 353. 1880.

in demselben Masse stärker, als sie sich der Temperatur, bei welcher sie verflüssigt werden können, näher liegen.

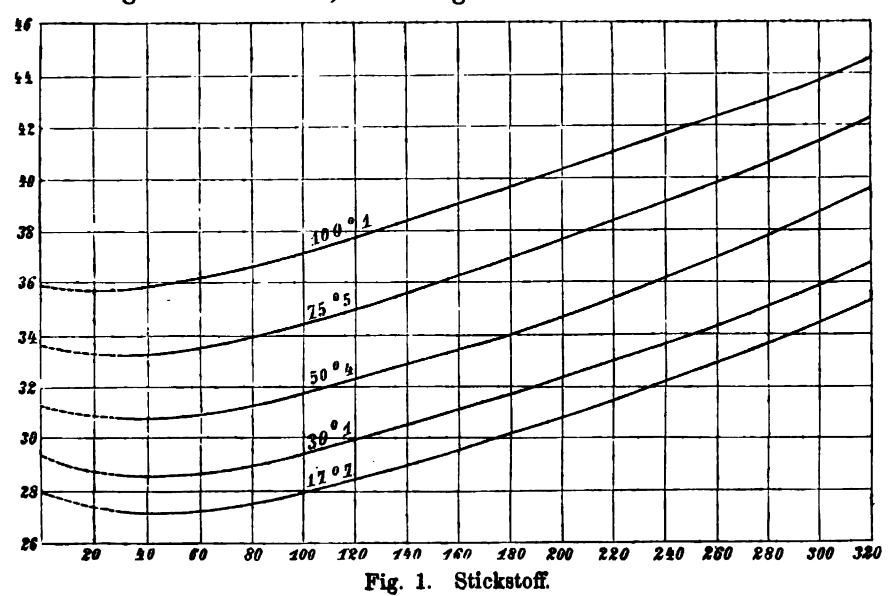


Fig. 1. Stickstoff.

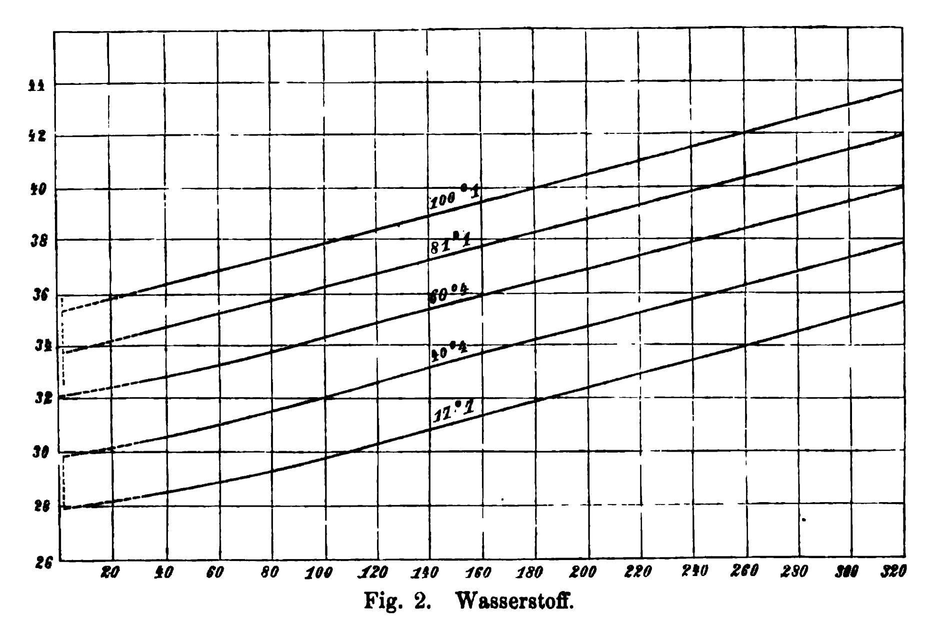


Fig. 2. Wasserstoff.

Ganz genau folgt also kein einziges Gas dem Boyleschen Gesetz, wohl aber kommt jedem ein bestimmter Druck zu, bei welchem das Gesetz

scheinbar, innerhalb geringer Druckvariationen, Geltung hat. Es sind das eben die Stellen, an welchen sich das Minimum von pv befindet. Dieser charakteristische Druck ist von der Temperatur abhängig und verschiebt sich beim Steigen derselben nach der Seite der grösseren Werte. Wasser-

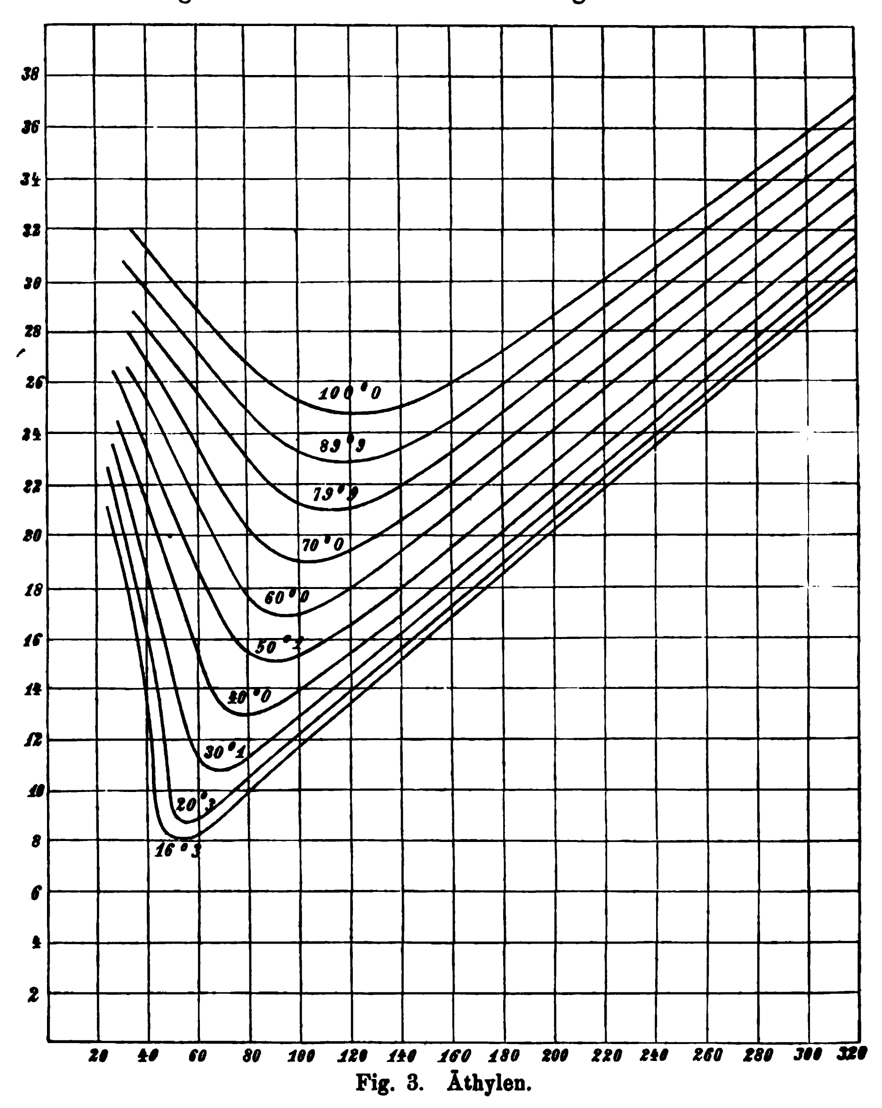


Fig. 3. Äthylen.

stoff macht eine Ausnahme, insofern bei den Versuchstemperaturen das Minimum sich bereits ausgeglichen hat; es ist kein Zweifel, dass er bei niedrigeren Temperaturen sich den übrigen Gasen entsprechend verhalten wird.

Folgende Tabelle giebt für Kohlensäure und Äthylen die zusammengehörigen Drucke und Volume, bei denen pv ein Minimum ist:

Kohlensäure		Äthylen	
Druck	Temperatur	Druck	Temperatur
70 m	35°1	55 m	16°3
80	40°2	60	20°3
98	50°0	70	30°1
115	60°0	80	40°0
130	70°0	88	50°0
140	80°0	95	60°0
150	90°2	100	70°0
160	100°0	105	79°9
		115	89°9
		120	100°0

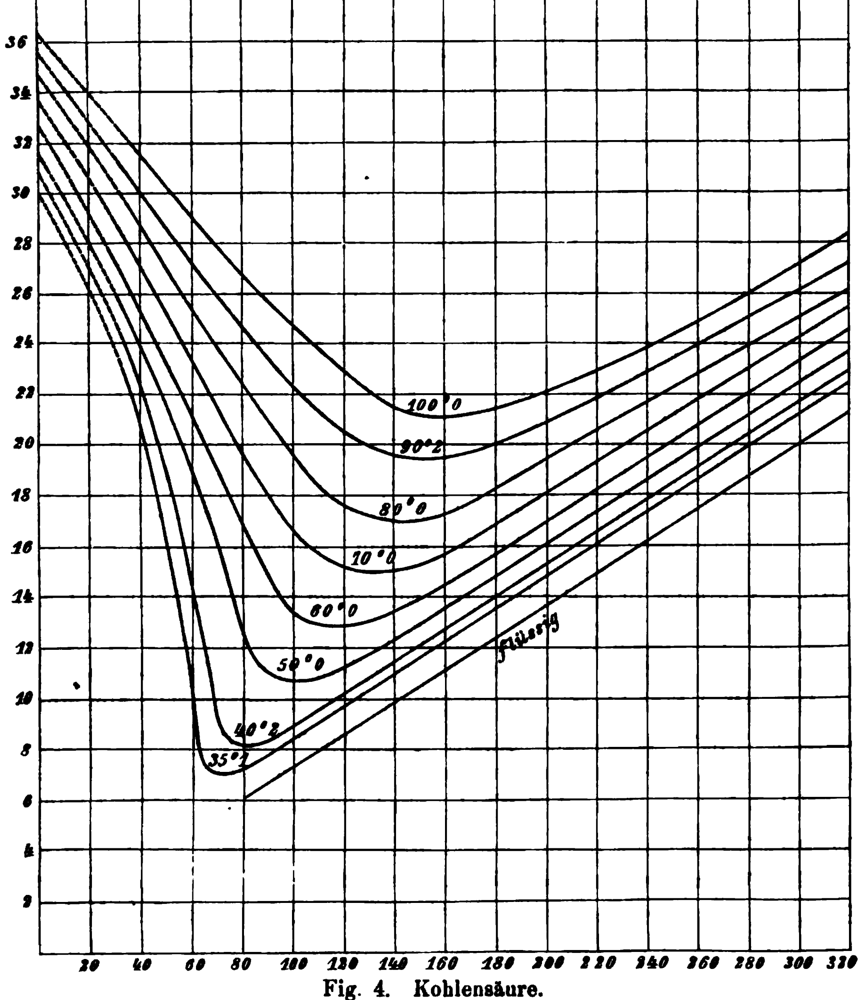


Fig. 4. Kohlensäure.

Nach Überschreitung des Minimums werden die Kurven bald geradlinig und verlaufen sehr nahe parallel. Dieser Teil lässt sich daher durch einen Ausdruck von der Form $pv = bp + c$ oder $p(v - b) = c$ wiedergeben, wo b eine neue Konstante ist, die Tangente des Winkels, welchen der gradlinige Kurvenast mit der Abscissenaxe bildet. Dem Boyleschen Gesetz gegenüber, welches den Ausdruck $pv = c$ hat, erscheint dies Gesetz nur wenig komplizierter; es besagt, dass nicht das Produkt von Druck und Volum schlechtweg, sondern das Produkt von Druck und dem um eine Konstante b verminderten Volum unveränderlich bleibt. Die wichtige physikalische Bedeutung der Konstanten b wird später eingehende Erörterung finden.

14. **Versuche von Roth.** Gleichzeitig mit Amagat veröffentlichte F. Roth[1]) eine Reihe ähnlicher, nur innerhalb viel engerer Grenzen ge-

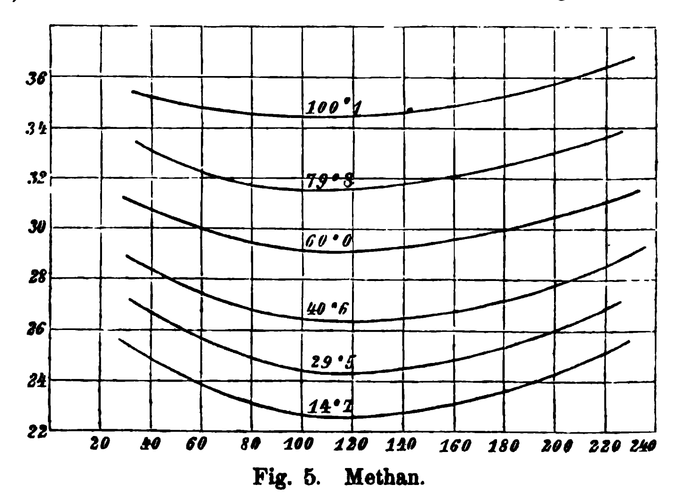


Fig. 5. Methan.

haltener Versuche über Kohlensäure, schweflige Säure, Äthylen und Ammoniak, die meist bis 70 Atm., zum Teil aber höher hinauf gingen. Das Minimum von pv ist infolge eines eigentümlichen Zufalls nie erreicht worden. Da sie nichts wesentlich Neues den ausgedehnteren Messungen Amagats gegenüber enthalten, so erspare ich mir ihre Darstellung; auf die Resultate derselben und namentlich ihre Berechnung auf Grundlage der Theorie von van der Waals wird im folgenden Kapitel einzugehen sein.

15. **Verhalten der Gase bei geringem Druck.** Viel weniger sicher sind wir über das Verhalten der Gase bei Drucken unter einer Atmo-

[1]) Wied. 11, 1. 1880.

sphäre unterrichtet. Früher nahm man an, dass die Abnahme des Druckes eine Annäherung an das Gesetz von Boyle mit sich bringe, indem die Störungen durch die Wechselwirkung der Molekeln mit zunehmender Entfernung derselben immer geringer werden. Im Jahre 1874 machte aber D. Mendelejew eine vorläufige Mitteilung des Inhaltes,[1]) dass bei geringen Drucken zunehmende Abweichungen vom Boyleschen Gesetze auftreten, und zwar in dem Sinne, dass das Volum nicht in demselben Masse wachse, wie der Druck abnimmt, sondern weniger. Das Produkt pv vermindert sich also mit abnehmendem Druck, und die Gase haben ein maximales Grenzvolum, wie sie ein minimales haben. In der ersten, gemeinsam mit Kirpitschoff veröffentlichten Notiz sind diese Abweichungen sehr gross angegeben; eine spätere, mit Hemilian publizierte, reduziert sie erheblich, bestätigt aber den Sinn derselben, freilich in einer Weise, dass anderen Physikern die Prüfung derselben unmöglich gemacht wird, da die Autoren eine Genauigkeit der Quecksilberablesungen von $\frac{1}{10000}$ ihres Wertes, und der Temperaturbestimmungen auf $\frac{1}{1000}$ Grad beanspruchen, zwei Forderungen, die mit den gegenwärtigen Hülfsmitteln nicht erfüllt werden können.

Mendelejew hat einen Teil seiner Beobachtungen in einem russischen Werke niedergelegt; der bisher erschienene erste Band desselben enthält noch nicht die definitiven Versuche.

16. Gleichzeitig mit Mendelejew hat 1874 Siljeström[2]) dieselbe Frage in Angriff genommen und gelangte zu gerade entgegengesetzten Resultaten; nach diesem Autor nimmt das Produkt pv mit abnehmendem Drucke beständig zu, so dass bei abnehmenden Drucken die Volume noch schneller wachsen, als im umgekehrten Verhältnis derselben. Die Versuche Siljeströms sind indessen nicht eben mit hervorragend feinen Hülfsmitteln ausgeführt; zwar versucht der Autor, durch Wiederholung der Beobachtungen den ziemlich beträchtlichen wahrscheinlichen Fehler zu reduzieren, doch können naturgemäss dadurch die konstanten Fehler nicht eliminiert werden.

17. Endlich ist E. H. Amagat wiederholt auf diese Frage eingegangen. Schon in einer älteren Mitteilung wendete er sich gegen Mendelejew, indem er keine Abweichung, weder in einem, noch im anderen Sinne vom Boyleschen Gesetz ausfindig machen konnte. Bei einer Wiederholung dieser Versuche,[3]) die unter Anwendung ungewöhnlicher experimenteller Hülfsmittel ausgeführt wurde, erhielt er das gleiche Resultat.

---

[1]) Bull. Ac. Pet. 19, 469. 1874. [2]) Pogg. 151, 451. 1874. [3]) A. ch. ph. (5) 28, 480. 1883.

Die Methode bestand darin, dass in einem aus zwei verbundenen Kugeln A und B bestehenden Glasapparat der Druck des enthaltenen Gases einmal bestimmt wurde, wenn es die Kugel A, sodann wenn es beide Kugeln A und B, jedesmal bis zu einer bestimmten Marke, erfüllte. Die Messung des Druckes geschah in dem Differentialbarometer, dessen linker Schenkel luftleer war, während der rechte mit den Kugeln kommunizierte. Auf die Erzielung zuverlässiger Druckmessungen war die äusserste Sorgfalt verwendet worden; die Schenkel des Differentialbarometers waren an der Stelle, wo das Quecksilber einstand, cylindrisch ausgeschliffen und trugen nach dem Kathetometer zu eine plangeschliffene Facette, um jede Refraction beim Ablesen zu vermeiden. Zur Einstellung des Gases auf das erforderliche Volum diente die röhrenförmige Quecksilberwanne W, welche sich vertikal auf und ab bewegen liess. Amagat fand wie früher keine entschiedene Abweichung vom Boyleschen Gesetz; nachstehend folgen einige seiner Daten für das Verhältnis pv/p′v′, wo das erste Produkt sich auf das Volum A, das zweite auf A + B bezieht.

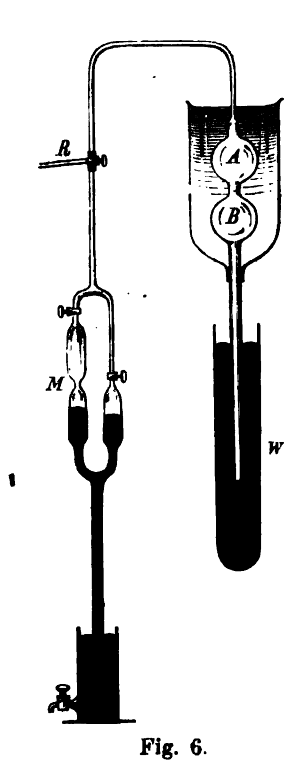


Fig. 6.

Luft		Kohlensänre		Wasserstoff	
Anfängl. Druck	pv/p′v′	Anfängl. Druck	pv/p′v′	Anfängl. Druck	pv/p′v′
12·297	0·9986	4·557	0·9972	6·455	0·9980
7·013	1·0015	5·725	1·0009	6·440	0·9990
4·275	1·0048	2·288	1·0046	3·355	0·9972
3·663	0·9999			3·375	0·9985
2·180	1·0015				
1·852	0·9986				
1·316	1·0137				
0·860	1·0045				

Von einer Verminderung des Produkts mit abnehmendem Druck lässt sich nichts bemerken; die Gesamtheit der Daten Amagats giebt im Gegenteil durchschnittlich pv/p′v′ > 1. Doch rührt diese Abweichung, welche der von Siljeström behaupteten entspricht, sehr wahrscheinlich daher, dass bei den schwachen Drucken sich Gas von den Glaswänden loslöste und einen Fehler in diesem Sinne verursacht hat.

Hier stehen sich nun zwei namhafte Forscher mit entgegengesetzten

Resultaten gegenüber, welche beiderseits durch ungewöhnlich verfeinerte experimentelle Hülfsmittel gewonnen worden sind. Eine Wahl ist schwierig zu treffen. Angesichts der beträchtlichen Reduktion aber, welcher Mendelejew die von ihm ursprünglich angegebenen Werte unterzogen hat, glaube ich doch, dass eine Abweichung der Gase vom Boyleschen Gesetz bei geringem Druck auf Grund der vorhandenen Daten nicht als bewiesen anzusehen ist, und jedenfalls nur unerhebliche Werte hat.

18. **Verschiedenheit der Ausdehnungskoeffizienten.** Ebenso, wie eine genaue Prüfung gezeigt hat, dass das Boylesche Gesetz nur annähernde Geltung besitzt, hat man sich überzeugt, dass auch die Ausdehnung verschiedener Gase nicht in dem Masse übereinstimmt, wie anfangs vermutet wurde. Zunächst hatte Gay-Lussac sowie Dalton den Ausdehnungskoeffizienten der Luft selbst erheblich falsch bestimmt, zu 0·00375 statt 0·00367, wie er später gefunden wurde. Der Fehler wurde zuerst von Rudberg ermittelt und später gleichzeitig von Magnus und Regnault gleichfalls konstatiert und verbessert; Magnus fand bei dieser Gelegenheit, dass verschiedene Gase merklich verschiedene Ausdehnung zeigen, was in der Folge von Regnault bestätigt und gemessen wurde. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient α zwischen 0° und 100° ergab sich wie folgt:

	α	π
Luft	0·003670	0·003665
Wasserstoff	0·003661	0·003667
Kohlenoxyd	0·003669	0·003667
Kohlensäure	0·003710	0·003688
Stickstoffoxydul	0·003720	0·003676
Cyan	0·003877	0·003629
Schwefeldioxyd	0·003903	0·003645

Die Abweichungen zeigen sich am grössten bei den kondensierbaren Gasen; sie sind ziemlich beträchtlich, bis 6 Prozent der Ausdehnungskoeffizienten, einer Änderung des spezifischen Gewichts von über 2 Proz. zwischen 0° und 100° entsprechend. Die Ausdehnungskoeffizienten sind bei den kondensierbaren Gasen grösser, als bei den anderen; es folgt daraus, dass die Abweichungen vom Boyleschen Gesetze sich bei höheren Temperaturen vermindern müssen. In der That fand Regnault, dass bei 100° C die Kohlensäure demselben zwischen 0·5 und 1 Atm. genau folgt, während bei 0° beträchtliche Abweichungen vorhanden sind (vgl. S. 147).

19. **Verschiedenheit der Spannungskoeffizienten.** Gleichzeitig lässt sich absehen, dass der Spannungskoeffizient der Gase einen anderen, und zwar im allgemeinen kleineren Wert haben muss, als der Ausdehnungskoeffizient. Unter dem ersteren versteht man bekanntlich die Änderung der Spannung, welche das Gas durch Erwärmung bei konstan-

tem Volum erfährt, ausgedrückt wie der Ausdehnungskoeffizient in Bruchteilen des Wertes bei 0°, und berechnet für einen Grad Celsius. Da nun die Gase in dem Sinne vom Boyleschen Gesetze abweichen, dass sie bei stärkeren Drucken ein zu kleines Volum annehmen, so folgt, dass bei Drucksteigerung durch Temperaturerhöhung der Druck nicht im Verhältnis der Volumzunahme wachsen wird, sondern in einem kleineren. Oder denkt man sich ein Gas, das sich bei 100° ausgedehnt hat, durch Erhöhung des Druckes auf sein Volum, das es bei 0° hatte, zurückgebracht, so wird wegen der bekannten Abweichung vom Boyleschen Gesetze dazu der Druck nicht im umgekehrten Verhältnisse der Volumänderung zu steigern sein, sondern es genügt schon ein minderer Druck. Für den Wasserstoff ist hier wie früher eine Ausnahme zu erwarten.

In der vorstehenden Tabelle finden sich unter π die Spannungskoeffizienten, die thatsächlich mit Ausnahme des Wasserstoffs kleiner sind, als die Ausdehnungskoeffizienten, und zwar ist der Unterschied um so beträchtlicher, je weiter das Gas sich vom Boyleschen Gesetze entfernt.

Dass der Spannungskoeffizient der kondensierbaren Gase, wie die Tabelle zeigt, bald grösser und bald kleiner ist, wie der permanenten, lässt sich verstehen, wenn man die doppelte Wirkung der Wärme auf erstere Gase ins Auge fasst. Einerseits entfernen sich durch Erhöhung der Temperatur diese Gase von ihrem Kondensationspunkte, ihr Verhalten schliesst sich mehr dem Boyleschen Gesetz an, indem die zu starke Volumverminderung teilweise rückgängig wird. Hierdurch wird eine Erhöhung des Ausdehnungskoeffizienten α bewirkt. Lässt man die Ausdehnung nicht stattfinden, so ist die Folge eine Druckzunahme. Das Gas ist stärker komprimierbar, als dem Boyleschen Gesetze entspräche, daher wächst bei unveränderlichem Volum der Druck in geringerem Masse, als bei permanenten Gasen, und der Spannungskoeffizient π hat aus diesem Grunde die Tendenz, kleiner zu werden, während die Annäherung des Gases an das Boylesche Gesetz mit steigender Temperatur auch den Spannungskoeffizienten erhöht. Je nachdem die eine oder andere der beiden Wirkungen überwiegt, erhält man kleinere oder grössere Spannungskoeffizienten. Letztere Erscheinungen sind wieder ganz und gar vom Druck abhängig, da die Abweichungen von Boyles Gesetz es sind; man sieht daher, dass sowohl der Ausdehnungs-, wie der Spannungskoeffizient veränderliche Grössen sind.

20. Die Veränderlichkeit ist bei geringen Drucken kleiner, als bei grossen, und ebenso bei hohen Temperaturen geringer, als bei niederen; es wird daher zu erwarten sein, dass bei hohen Temperaturen und kleinen Drucken das Verhalten der Gase sich dem eines „idealen Gases“ nähern

wird. Man war darüber schon vor Regnaults Untersuchungen klar; als Berzelius im Jahre 1842 den Baron Wrede zu dem Zwecke, das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu bestimmen, veranlasste, die spezifischen Gewichte von Sauerstoff, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zu ermitteln, führte derselbe die Bestimmungen bei 100° aus, mit der ausgesprochenen Absicht, die Abweichungen der Kohlensäure vom Boyleschen Gesetz unschädlich zu machen. In der That ergaben sich aus diesen Wägungen Zahlen für das Atomgewicht des Kohlenstoffs, die vom wahren Wert nur um geringfügige Grössen abwichen; aus den von Wrede bestimmten spezifischen Gewichten $O = 1 \cdot 1052$, $CO_2 = 1 \cdot 52037$, $CO = 0 \cdot 96779$ folgt nämlich das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 12·023 und 12·022, statt des anderweitig bestimmten Wertes 12·000. Andererseits fand Regnault bei 0° und 76 cm Druck das spezifische Gewicht des Sauerstoffs zu 1·10563; nach den Atomgewichten musste die Kohlensäure 1·52024 zeigen, statt dessen wurde gefunden

bei 0° C		bei 100° C	
Druck	spez. Gewicht	Druck	spez. Gewicht
76·0	1·52910	76·0	1·52418
37·4	1·52366	33·8	1·52410
22·4	1·52145		

Die Abweichung vom Boyleschen Gesetz ist bei 100° schon innerhalb der Beobachtungsfehler.

21. Eine weit umfassendere Diskussion der Veränderlichkeit der Ausdehnungskoeffizienten mit Druck und Temperatur lässt sich auf die oben (S. 137) referierten Bestimmungen von Amagat begründen. Die Kurven auf S. 139 haben als Abscissen die Drucke, als Ordinaten die Produkte pv; verfolgt man also eine bestimmte Ordinate von unten nach oben, so geben die zwischen den einzelnen Kurven eingeschlossenen Stücke die Vergrösserung des Volums für die entsprechende Temperaturerhöhung an, da p konstant bleibt. Man überzeugt sich auf diese Weise leicht von der Richtigkeit folgender, von Amagat formulierter Sätze:

1. Der Ausdehnungskoeffizient nimmt mit dem Druck bis zu einem Maximum zu, von dem aus er beständig abnimmt.

2. Dies Maximum findet dort statt, wo das Produkt pv ein Minimum hat, wo also das Gas scheinbar dem Boyleschen Gesetze folgt.

3. Mit steigender Temperatur wird das Maximum weniger deutlich und verschwindet schliesslich.

Um für die Veränderlichkeit des Ausdehnungskoeffizienten auch eine numerische Anschauung zu geben, setze ich von Amagats Tabellen die für Äthylen und Wasserstoff her:

	Äthylen			
Druck	20°—40°	40°—60°	60°—80°	80°—100°
30 m	0·0084	0·0064	0·0046	0·0040
60	0·0366	0·0178	0·0097	0·0067
80	0·0121	0·0195	0·0132	0·0088
100	0·0079	0·0108	0·0121	0·0100
120	0·0062	0·0075	0·0095	0·0082
140	0·0048	0·0062	0·0076	0·0068
160	0·0034	0·0057	0·0061	0·0058
200	0·0030	0·0043	0·0044	0·0044
240	0·0027	0·0035	0·0036	0·0034
280	0·0025	0·0031	0·0030	0·0029
320		0·0027	0·0024	0·0024

	Wasserstoff	
	17°—60°	60°—100°
40 m	0·0033	0·0029
100	0·0033	0·0028
180	0·0031	0·0027
260	0·0030	0·0025
320	0·0028	0·0024

Beim Wasserstoff, welcher kein Minimum des Produktes pv besitzt, zeigt sich auch kein Maximum für den Ausdehnungskoeffizienten.

22. **Unregelmässige Dampfdichten.** Ähnliche Abweichungen, wie sie die Ausdehnungskoeffizienten stark komprimierter Gase zeigen, lassen sich unter gewöhnlichem Druck bei solchen beobachten, welche der Verflüssigungstemperatur nahe sind. Diese Verhältnisse sind von grosser Bedeutung für die Bestimmung der Dampfdichte der Verbindungen, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, und beanspruchen daher einige Aufmerksamkeit.

Dumas hatte 1840 die Dampfdichte der Essigsäure gleich 2·7 gefunden. Das Resultat war zunächst nicht besonders auffällig, da keine Theorie vorlag, welche einen bestimmten Wert verlangte. Als aber späterhin durch Laurent und Gerhardt die molekulare Betrachtungsweise in der organischen Chemie herrschend wurde, erschien dieser Wert als eine Anomalie, da die chemischen Verhältnisse des Stoffes einen kleineren, 2·08, beanspruchten. Cahours klärte diese Ausnahme auf, indem er[1]) zeigte, dass der Essigsäuredampf in einem Intervall von fast 100° über seinem gewöhnlichen Siedepunkt einen viel grösseren Ausdehnungskoeffizienten hat, als die anderen Gase, dass, mit anderen Worten, seine Dichte im Verhältnis zu Luft mit steigender Temperatur abnimmt. Folgende Zahlen geben einen Überblick dieser Abnahme:

Temperatur	145°	150°	219°	231°
Dampfdichte	2·75	2·72	2·17	2·12

Gleichzeitig fand Bineau dasselbe Verhalten der Essigsäure auf, und erhielt bei niederen Temperaturen und geringem Druck noch höhere Dichtezahlen, die bis 3·96, also fast auf das Doppelte stiegen. Ein ähnliches Verhalten zeigten Ameisensäure und Monochloressigsäure, nicht aber die Ester dieser Säuren.

[1]) C. rend. 19, 771; Pogg. 63, 593. 1844.

Die Frage der veränderlichen Dampfdichten wurde zunächst nach Cahours und Bineau von Horstmann[1]) wieder in Angriff genommen, welcher nachwies, dass sie bei allen Dämpfen in der Nähe des Kondensationspunktes auftreten. Speziell hat er nach der genauen Methode von Bunsen Äther, Wasser und Essigsäure untersucht und dabei gefunden (der Druck schwankte zwischen 74 und 76 cm):

Äther (theor. 2·557)

Temperatur	39°7	46°1	52°2	66°1	81°1	93°1	102°8	115°8	130°6	204°5
Dichte	2·649	2·662	2·639	2·649	2·610	2·603	2·597	2·578	2·583	2·565

Wasser (theor. 0·622)

Temperatur	108°8	129°1	175°4	200°2
Dichte	0·653	0·633	0·625	0·626

Essigsäure (theor. 2·073)

Temperatur	128°6	131°3	134°3	160°3	165°0	181°7	233°5	254°6
Dichte	3·079	3·070	3·108	2·649	2·647	2·419	2·195	2·135

Die Änderungen der Dampfdichte lassen sich bei allen drei Stoffen durch Interpolationsformeln vom Typus $D = d + \frac{A}{t} + \frac{B}{t^2}$ darstellen, und die Erscheinungen bei der Essigsäure sind nur quantitativ verschieden von denen bei den anderen Körpern. Indessen sind die zu grossen Dampfdichten nicht nur von der Temperatur, sondern auch in weitgehendem Masse vom Druck abhängig. Um bequem bei geringem (Partial-) Druck arbeiten zu können, verdampfte Horstmann[2]) Essigsäure bei Temperaturen zwischen 12° und 60° in einem trockenen Luftstrom und fand in Übereinstimmung mit den gleichzeitigen ausführlicheren Versuchen Herwigs, über die alsbald berichtet wird, dass die Dichten trotz steigender Temperatur mit steigendem (Partial-) Druck stark zunehmen. Folgende Zahlen geben eine Anschauung dieser Verhältnisse:

Temperatur	12°7	20°2	33°3	44°6	51°1	68°1	120°
Dichte	1·96	2·28	2·58	2·75	3·16	3·19	3·3

Die letzte Zahl ist aus Horstmanns früherer Arbeit und gilt für die Dampfdichte unter gewöhnlichem Luftdruck in der Nähe des Siedepunktes.

Die sehr zahlreichen Versuche Naumanns[3]) zeigen dagegen, was ohnedies durch Cahours bekannt war, dass bei gleichem Drucke die wachsende Temperatur die Dichte vermindert und dass, wenn bei verschiedenen Temperaturen und entsprechend verschiedenen Drucken Dämpfe von gleicher absoluter Dichte, d. h. von gleicher Quantität Substanz in der Raumeinheit verglichen werden, die auf Luft bezogene Dichte mit steigender Temperatur abnimmt. Das letzte Resultat steht mit dem von

[1]) L. A. Suppl. 6, 51. 1868. [2]) B. B. 3, 78. 1870. [3]) L. A. 155, 325. 1870.



Horstmann keineswegs im Widerspruch. Auf den Essigsäuredampf wirkt eine Verminderung des Drucks ebenso wie eine Erhöhung der Temperatur die Dichte verringernd, und zwar ist das Verhältnis dieser beiden Einflüsse derart, dass die Druckzunahme, welche der Erwärmung des Dampfes bei konstantem Volum entspricht, den Einfluss der Temperatursteigerung nicht zu verdecken vermag (Naumann), die Druckzunahme dagegen, welche dem Wachstum der Spannung des gesättigten Essigsäuredampfes entspricht, die Verminderung der Dichte durch steigende Temperatur völlig überdeckt und ihre Vergrösserung durch den stärkeren Druck eklatant zu Tage treten lässt (Horstmann).

Die Diskussion, welche sich in Anlass der Erklärung dieser Erscheinungen zwischen den beiden Forschern entwickelte, kann hier nicht berührt werden.

Gleichzeitig mit diesen Arbeiten, ja noch früher als ein Teil derselben erschien, publizierte H. Herwig[1]) die aufklärenden und merkwürdigen Resultate, welche er bei der Untersuchung des Zustandes zwischen der eben vollständig gewordenen Verdampfung und dem Eintreten des durch die Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes charakterisierten vollkommenen Gaszustandes erhalten hatte. Bezeichnet man nämlich mit $p_1 v_1$ Druck und Volum in dem ersten Zustande, wo eben die letzte Spur Flüssigkeit verdampft ist, mit P und V die gleichen Grössen beim Eintritt des vollkommenen Gaszustandes, wo dies Produkt konstant geworden ist, so zeigt sich das Verhältnis $\frac{PV}{p_1 v_1}$ mit der Temperatur wachsend, und zwar für alle untersuchten Dämpfe nach demselben Gesetz $\frac{PV}{p_1 v_1} = 0{\cdot}0595\sqrt{273 + t}$, wo die Temperatur t sich auf $v_1 p_1$ bezieht, d. h. die Temperatur bedeutet, bei welcher unter gegebenem Druck die Flüssigkeit in einem gegebenen Raume eben vollständig verdampft ist.

Der Ausdruck $0{\cdot}059487\sqrt{273 + t}$ hat für $t = 9^{\circ}6$ den Wert Eins. Das bedeutet, dass für sämtliche Dämpfe bei dieser Temperatur das Zwischenstadium aufhört, indem in demselben Augenblicke, wo die Flüssigkeit in Dampf übergegangen ist, letzterer auch alsbald dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz folgt. Bei steigender Temperatur hat der Ausdruck zunehmende Werte, das Zwischenstadium nimmt mehr und mehr an Ausdehnung zu. Es folgt daraus für die Praxis der Dampfdichtebestimmung, dass man nach Methoden, die unter vermindertem Druck ausgeführt werden, leichter genaue Resultate erhält, als nach den anderen.

---

[1]) Pogg. 137, 19 u. 593. 1869 und ib. 141, 83. 1870.

Da der obige Ausdruck keine von der Natur des Dampfes abhängige Konstante enthält, so folgt weiter, dass die verhältnismässige Abweichung vom Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz beim Eintritt des Dampfzustandes nur von der Temperatur abhängt und für alle Dämpfe bei derselben Temperatur gleich ist.

Diese Relationen haben sich bei sämtlichen sechs Stoffen, welche Herwig untersuchte, nämlich Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther, Wasser und Bromäthyl, in gleicher Weise, nur bei einigen durch Adhäsionserscheinungen etwas gestört, beobachten lassen.

Ein Gesetz, nach welchem die Dichte von ihrem höchsten Wert beim gesättigten Dampfe bis zu dem konstanten (theoretischen) Wert bei starker Überhitzung abnimmt, hat sich nicht aufstellen lassen.

Im Jahre 1880 veröffentlichten Wüllner und Grotrian [1]) eine Reihe von Messungen der Dichte und Spannung gesättigter Dämpfe, nach denen sich die von Herwig aufgestellte Beziehung nicht vollständig bestätigte. Zwar liess sich im allgemeinen der Verlauf der Dichteänderung durch eine gleichgebaute Formel auch für höhere Drucke und Temperaturen darstellen, die Konstante erwies sich aber etwas verschieden. Die Autoren fanden für

Schwefelkohlenstoff	0·0572	46°
Chloroform	0·0550	60°
Äther	0·0576	35°
Wasser	0·0536	100°
Aceton	0·0568	56°

Bei Drucken, die zwei Atmosphären überstiegen, hörte die Formel auf, gültig zu sein. Es fällt auf, dass die Konstante in enger Beziehung zu der Flüchtigkeit der Substanz sich zu ändern scheint; ich habe die Siedepunkte beigeschrieben und es findet sich ausnahmelos mit dem höheren Siedepunkte der kleinere Wert der Konstanten verbunden. Die Temperatur, bei welcher der gesättigte Dampf alsbald den Gasgesetzen folgt, ändert sich also in gleichem Sinne, wie der Siedepunkt.

Ähnlich sind die Resultate, welche P. Schoop [2]) erhielt. In einem Apparate, welcher dem von Herwig benutzten ähnlich war, untersuchte er die Dämpfe von Benzol, Methylformiat, Äthylformiat, Methylacetat, Propylformiat, Äthylacetat und Methylpropionat. Dasselbe Bild, welches Herwig gefunden, zeigte sich auch bei diesen Stoffen: Zunahme der Dichte mit steigendem Druck und Abnahme mit steigender Temperatur. Die Relation $\frac{PV}{p_1 v_1} = 0{\cdot}0595 \sqrt{273 + t}$ bestätigte sich gleichfalls innerhalb der

[1]) Wied. 11, 545. 1880. [2]) Wied. 12, 550. 1880.

Temperaturen, welche Herwig inne gehalten hatte, bis etwa 60°, nicht aber für die höheren Temperaturen, indem für dieselben die Konstante abnimmt; der Wert des mehrerwähnten Verhältnisses ändert sich also etwas weniger schnell, als die Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur. Für Methylacetat z. B. ergab sich die Konstante wie folgt:

Konstante	Temperatur
0·06186	34°7
0·05560	65°29
0·05487	80°15

Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass zu der Herwigschen Relation noch ein modifizierendes Glied hinzuzufügen ist, welches dem Einfluss der Natur des Stoffes sowie der Temperatur Rechnung trägt.

Ähnlich sind die Erscheinungen, welche durch chemischen Zerfall der Dämpfe in der Wärme hervorgebracht werden. Es bietet oft erhebliche Schwierigkeiten, an einem solchen Dampf zu erkennen, ob er ein homogener Körper oder ein Gemenge ist, so dass man schon häufig Dampfdichten für gewisse Verbindungen festgestellt zu haben glaubte, während man nur die Dichte ihrer gasförmigen Zersetzungsprodukte bestimmt hatte. Diese Angelegenheit hat ihr wesentlichstes Interesse durch ihre Beziehung zu dem von Gay-Lussac aufgestellten Volumgesetz der gasförmigen Verbindungen und soll im Anschluss an dasselbe im folgenden Kapitel zur Besprechung gelangen.

23. **Methoden zur Bestimmung des spezifischen Gewichts der Gase und Dämpfe.** Angesichts dieser vielfachen Abweichungen und Fehlerquellen leuchtet ein, dass die Bestimmung des spezifischen Gewichtes eines Gases oder Dampfes zu den schwierigeren Aufgaben gehört, wenn sie mit aller Schärfe ausgeführt werden soll. Indessen lassen sich viele Fragen von weittragender Bedeutung für die Chemie ohne die allergenaueste Kenntnis dieser Werte erledigen, und es haben somit neben den Methoden, welche die äusserste Genauigkeit bezwecken, auch solche ihren berechtigten Platz, welche die gesuchten Zahlen innerhalb einiger Prozente sicher ergeben. Die von verschiedenen Forschern geübten Methoden der einen oder anderen Art sollen nun zum Schlusse dieses Kapitels kurz dargestellt werden.

Handelt es sich um die Untersuchung permanenter Gase, so gewährt die zuerst von Wrede und Svanberg angewandte, von Regnault[1]) ausgebildete Methode die grösste Genauigkeit. Zwei grosse gläserne Ballons von gleichem Volum und Gewicht werden an die Arme einer empfindlichen

[1]) Rel. des expér. Paris 1847. S. 151, auch Pogg. 74, 202. 1848.

Wage gehängt; indem man nun in einen der beiden Ballons successive die verschiedenen Gase bringt, deren spezifisches Gewicht man bestimmen will, und die entsprechenden Wägungen ausführt, hat man, nachdem man durch Leerpumpen einmal das Gewicht der atmosphärischen Luft bestimmt hat, welche den Ballon erfüllt, die erforderlichen Daten, vorausgesetzt, dass bei allen Füllungen des Ballons derselbe Druck und dieselbe Temperatur geherrscht hat. Ist letzteres nicht der Fall, so sind nach der oben gegebenen Gleichung $v_0 p_0 = \frac{vp}{1 + \alpha t}$ die Bestimmungen auf Normaldruck und 0° C zu reduzieren. Der zweite Ballon dient dazu, den veränderlichen und nur schwer genau zu bestimmenden Einfluss, den die Luft des Wägungsraumes durch den hydrostatischen Auftrieb ausübt, unschädlich zu machen, indem der Einfluss des letzteren beide Seiten der Wage stets in gleicher Weise trifft und somit deren Gleichgewicht nicht stört.

24. **Methode von Dumas.** Handelt es sich um weniger genaue Bestimmungen, wie sie namentlich bei Dämpfen häufig vorgenommen werden, so bedient man sich nach Dumas[1]) kleinerer Ballons, die gefüllt werden, indem man etwas von der Substanz, die die Dämpfe liefert, in den Ballon bringt, und durch Erhitzung derselben auf eine erheblich über dem Siedepunkt der Substanz liegende Temperatur diese vergast. Der Überschuss der entstehenden Dämpfe treibt die Luft aus dem Ballon; hört bei gleichbleibender Temperatur die Dampfentwicklung auf, so schmilzt man die Öffnung des Ballons zu und notiert die Temperatur T wie den Barometerstand B. Bei der Wägung muss, wenn man nicht einen luftleeren Ballon von gleichem Gewicht und Volum als Gegengewicht benutzen kann, der Auftrieb der Luft bestimmt werden, wozu die Kenntnis des Volums erforderlich ist, welches der Ballon einnimmt. Man erhält letzteres, wenn man das Gewicht des Wassers bestimmt, welches der Ballon fassen kann, oder wenn man den Ballon so lange durch eingegossenes Wasser oder Quecksilber beschwert, bis er eben im Wasser sinken will, und dann sein Gewicht bestimmt. Sei v_1 das Volum des Ballons, t_1 und b_1 Temperatur und Druck bei der Wägung, so ist der Auftrieb

$$a = v_1 \frac{0{\cdot}0012932}{1 + 0{\cdot}00367 t_1} \cdot \frac{b_1}{76}.$$

Wiegt ferner der leere, offene Ballon p_1 Gramme, der mit Dampf gefüllte geschlossene p_2, so ist das Gewicht des eingeschlossenen Dampfes

[1]) Ann. chim. phys. 33, 337. 1827.

$x = p_2 + a - p_1$. Das Gewicht g der Luft, welches unter denselben Umständen, wie der Dampf, den Ballon erfüllt hätte, ist

$$g = V \cdot \frac{0{\cdot}0012932}{1 + 0{\cdot}00367\,T} \cdot \frac{B}{76}.$$

Hierin bedeutet V das Volum des Ballons bei der Temperatur T, welches gleich $v_1 \{1 + \gamma(T - t_1)\}$ gesetzt werden muss, wo γ der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases ist. Das gesuchte spezifische Gewicht ist dann gleich $\frac{x}{g}$.

25. In neuerer Zeit ist die Methode von Dumas mehrfach modifiziert worden. Um bei niederer Temperatur arbeiten zu können, verbindet Habermann [1]) den Ballon mit der Wasserluftpumpe und einem Manometer, so dass die Verdampfung bei niederem Drucke stattfindet; man erreicht dadurch noch den zweiten Vorteil, dass auch solche Stoffe untersucht werden können, die bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung sieden. Die Berechnung ist nur insofern verschieden, als man für B Barometerstand minus Manometerstand einführen muss.

Zu Bestimmungen bei extrem hohen Temperaturen bedienen sich Deville und Troost [2]) porzellanener Ballons, die mit Hülfe des Knallgasgebläses verschlossen werden; die Erhitzung findet im Dampfe von Schwefel, Cadmium oder Zink statt. Der Ausdehnungskoeffizient des Porzellans ist nach ihnen 0.0000108.

Zur Ermittelung der sehr hohen Temperaturen bedient man sich derselben Methode, indem man das Gewicht eines Dampfes von bekannter Dichte bestimmt, welches bei der fraglichen Temperatur, z. B. dem Siedepunkt des Cadmiums, im Ballon enthalten ist.[3])

26. Schliesslich ist die Modifikation zu erwähnen, welche Bunsen [4]) der Methode von Dumas gegeben hat. Denken wir uns drei Gefässe von gleichem Volum und gleichem Gewicht und füllen bei einer beliebigen Temperatur und bei einem beliebigen Druck eines derselben mit dem fraglichen Gase oder Dampfe, und das zweite mit Luft, während das dritte luftleer gepumpt und verschlossen wird, so ist, wenn die Gewichte der so vorbereiteten Gefässe p_1, p_2 und p_3 sind, $p_1 - p_3$ gleich dem Gewicht des Gases, $p_2 - p_3$ gleich dem Gewicht der atmosphärischen Luft unter gleichen Umständen, und daher $\frac{p_1 - p_3}{p_2 - p_3}$ das spezifische Gewicht des Gases. Die Herstellung derartiger Gefässe wird ausgeführt, indem

[1]) L. A. 187. 341. 1877. [2]) A. ch. ph. (3) 58, 257. [3]) Der von Deville und Troost benutzte Joddampf ist unzweckmässig, da seine Dichte bei hohen Temperaturen veränderlich ist. [4]) Gasom. Meth. 2. Aufl. S. 154. Braunschw. 1877.

man möglichst gleiche Cylinder mit kapillarem Halse von etwa 300 Cc Inhalt zunächst leer, sodann mit Wasser gefüllt wägt, und die aus den Unterschieden des Wasserinhalts sich ergebenden Differenzen mit Hülfe eingeschobener Glasfäden ausgleicht. Enthält z. B. ein Gefäss n Gramme Wasser mehr, als das kleinste, und ist das spezifische Gewicht des benutzten Glases d, so müssen nd Gramme Glasfäden in das Gefäss gebracht werden. Ist der Rauminhalt ausgeglichen, so wird durch Zulagegewichte aus Glas auch das Gewicht und damit das äussere Volum in Übereinstimmung gebracht.

Die genauere Beschreibung der erforderlichen Manipulationen ist im Original nachzusehen. Ich will nur soviel hervorheben, dass eine beträchtliche Genauigkeit nach dieser Methode nur erlangt werden kann, wenn die Wägungen mit äusserster Sorgfalt ausgeführt werden. Denn indem die direkte Temperaturbestimmung durch die Wägung der Luft ersetzt wird, influieren die Fehler der letzteren in hohem Masse; bei mittleren Verhältnissen entspricht eine Gewichtsdifferenz von 0·0001 g etwa einem Temperaturgrad resp. einer Differenz von 3 mm Quecksilberdruck. Deshalb erscheint die Abänderung der Bunsenschen Methode durch Petterson zweckmässig, bei welcher die gleichzeitige Erhitzung zweier Gefässe wegfällt, sondern nur das, welches das Gas enthält, durch den Dampf einer bei bekannter Temperatur siedenden Flüssigkeit erhitzt wird; ein leergepumptes gleich grosses Gefäss dient als Gegengewicht. Die Arbeit mit dieser Abänderung ist gleichfalls sehr bequem, wenn man für den bekannten Rauminhalt des Gefässes über das Gewicht der Luft bei den vorkommenden Temperaturen und Drucken sich eine Tabelle angefertigt hat.

27. Im Anschluss an diese Methoden mögen noch zwei erwähnt werden, welche in speziellen Fällen zu Gaswägungen dienen können und unter Umständen grosse Genauigkeit gewähren. Beide beruhen auf ähnlichen Prinzipien. Da nämlich die Hauptfehler bei derartigen Versuchen durch die Wägung der grossen Gefässe, deren Gewicht das der eingeschlossenen Gase um das hundert- bis tausendfache übertrifft, hervorgerufen werden, so führt Buff[1]) statt der Wägung des Gases die der Apparate aus, welche das Gas liefern. Um z. B. das spezifische Gewicht des Sauerstoffs zu finden, verband er eine mit Kaliumchlorat gefüllte Retorte mit einer graduierten Glasglocke und bestimmte nach dem Erhitzen einerseits den Gewichtsverlust der Retorte, welche gleich dem Gewicht des entwickelten Sauerstoffs ist, andererseits das Volum, welches das Gas einnahm. Umgekehrt füllt Marchand[2]) einen Ballon von bekanntem Raum-

[1]) Pogg. 22, 242. 1831. [2]) J. pr. Ch. 44, 88. 1848.

inhalt mit dem zu untersuchenden Gase, und treibt alsdann letzteres mit Hülfe eines anderen Gases durch eine Vorrichtung, welche das erste absorbiert und zu wägen gestattet. So war der Ballon zu Anfang mit Sauerstoff gefüllt, welcher mit Hülfe von Kohlendioxyd über glühendes Kupfer geleitet wurde, von dem er vollständig aufgenommen wird; das Gewicht des Sauerstoffs, welcher den Ballon erfüllte, wird durch die Gewichtszunahme des Kupfers gefunden.

Ebenso wurde Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd durch Luft resp. Wasserstoff verdrängt und in Kalilauge aufgefangen. Lassen sich die Gase nicht unmittelbar auffangen und wägen, so kann man sie häufig in Verbindungen überführen, welche das gestatten. So konnte Kohlenoxyd gewogen werden, indem man dasselbe durch glühendes Kupferoxyd in Kohlendioxyd verwandelte und von Kalihydrat absorbieren liess.

In jüngster Zeit ist diese Methode von V. Meyer [1]) angewandt worden, um Dichtebestimmungen bei sehr hohen Temperaturen auszuführen. Das zu untersuchende Gas wird in einen Cylinder von Porzellan geleitet, der an beiden Enden in lange Kapillarröhren ausläuft und in einem passenden Ofen erhitzt wird. Lässt sich die Temperatur einige Zeit konstant halten, so kann man durch geeignete Kombination der Gase eine Temperatur-, Druck- und Volummessung entbehrlich machen. Es handele sich z. B. um die Dichte des Chlors, so wird man zunächst dieses durch Stickstoff verdrängen und in Jodkalium auffangen, sodann den Stickstoff durch Chlorwasserstoff austreiben und über Wasser, welches das letztere Gas vollständig aufnimmt, den Stickstoff aufsammeln und messen. Die spezifischen Gewichte beider Gase stehen dann in demselben Verhältnis, wie die aus beiden Messungen gefundenen Gewichtsmengen.

28. **Methode von Gay-Lussac.** Während die bisher beschriebenen Methoden die Bestimmung desjenigen Gewichts des Gases, welches einen bekannten Raum erfüllt, gemeinsam haben, gelangen wir jetzt zu einer Reihe solcher Versuchsanordnungen, bei welchem umgekehrt der Raum bestimmt wird, welchen eine vorher gewogene Menge des zu vergasenden Körpers einnimmt. Der Typus dieser Methoden ist das von Gay-Lussac [2]) angegebene Verfahren, nach welchem die in einem zugeschmolzenen Kügelchen abgewogene Substanzmenge in eine schmale, mit Quecksilber gefüllte und umgekehrt in einer Quecksilberwanne stehende Glasglocke gebracht und durch passende Erwärmung vergast wird. Die Glocke ist vorher in Kubikcentimeter getheilt worden. Ist p das Gewicht der Substanz, v das abgelesene Volum, T die Temperatur und D der Druck, so ist das Gewicht g der Luft unter gleichen Umständen

[1]) B. B. 13, 2019. 1880. [2]) Biot, Traité I, 291.



$$g = V \frac{0{\cdot}0012932}{1 + 0{\cdot}00367\,T} \cdot \frac{D}{76}$$

und $\frac{p}{g}$ die gesuchte Dichte. Das in der Formel auftretende Volum V ist $v(1 + \gamma T)$, wo γ der Ausdehnungskoeffizient des Glases ist; der Druck D ist gleich dem Barometerstande weniger der Erhebung des Quecksilbers in der Glocke über das äussere Niveau[1]) und weniger der Dampfspannung des Quecksilbers bei der Temperatur T.

29. Die etwas unbequeme ursprüngliche Anordnung Gay-Lussacs ist von Hofmann[2]) ganz wesentlich durch die Anwendung einer so langen Röhre, dass an ihrem oberen Ende ein Vacuum entsteht, wenn sie in der Quecksilberwanne umgekehrt wird, sowie durch die Heizung mit Dämpfen verbessert worden. Die erste Abänderung bezweckt, Dampfdichten bei erheblich unter dem gewöhnlichen Siedepunkt liegenden Temperaturen bestimmen zu können, da die entstehenden Dämpfe unter geringem Drucke stehen, die zweite erspart, wenn man mit Flüssigkeiten von bekanntem Siedepunkt heizt, die Temperaturmessung. Ferner hat Hofmann statt der zugeschmolzenen Glaskügelchen Gay-Lussacs ganz kleine Fläschchen mit eingeriebenen Glasstopfen eingeführt, welcher bequemer und sicherer sind, als erstere.

Die Anwendung von Quecksilber zwingt zu einer Beschränkung der Temperatur auf höchstens 200°, da sonst die eigene Dampfspannung dieses Metalls zu gross werden würde. Um bei höheren Temperaturen arbeiten zu können, verwendet V. Meyer[3]) eine leicht schmelzbare Metalllegierung als Sperrflüssigkeit und führt die Bestimmung in einer U förmig gebogenen Röhre mit einem geschlossenen und kugelförmig erweiterten Schenkel aus. Das Volum des Dampfes wird nicht direkt gemessen, sondern aus dem Gewicht des vom Dampfe verdrängten Metalls berechnet; die Erhitzung findet durch Schwefeldampf statt. Die Einzelheiten des Verfahrens müssen im Original nachgesehen werden.

30. Gleichfalls auf dem Prinzip der Verdrängung beruhend ist eine im Jahre 1878 von V. Meyer[4]) erfundene, sehr bequeme Methode, welche für alle Temperaturen anwendbar ist, und die Messung der letzteren nicht erfordert. Ein cylindrisches Gefäss von etwa 200 kcm Inhalt, das in einen langen Hals mit angesetztem Seitenrohr ausläuft, wird mit Luft, resp. Stickstoff gefüllt und auf eine passende konstante Temperatur gebracht. Wird jetzt die gewogene Substanzmenge in den Cylinder ge-

---

[1]) Durch Division mit $1 + 0{\cdot}0000018\,T$ auf 0° zu reduzieren, ebenso der Barometerstand. [2]) B. B. 1, 198. 1868. [3]) B. B. 9, 1216. 1876. [4]) B. B. 11, 1867 und ib. 2253. 1878.

worfen, so verdrängt der entstehende Dampf ein gleich grosses Volum Luft, welches aus dem Seitenrohr entweicht und in einem graduierten Cylinder aufgefangen wird. Aus dem Volum der ausgetriebenen Luft lässt sich nach der häufig angegebenen Formel leicht ihr Gewicht berechnen, und durch Division in das Gewicht der Substanz das gesuchte spezifische Gewicht des Dampfes.

31. **Methode von Bunsen.** Auf ganz anderen Prinzipien beruht endlich eine von Bunsen[1]) angegebene angenäherte Methode der Gasdichtebestimmung, die mit sehr geringen Substanzmengen ausführbar ist. Nach Beobachtungen von Graham sind nämlich die Geschwindigkeiten, mit welchen bei gleichem Druck verschiedene Gase durch dieselbe enge Ausströmungsöffnung gehen, umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus den spezifischen Gewichten, die Zeitdauer der Ausströmung gleicher Volume daher proportional denselben. Ein Glasrohr A (Fig. 7) trägt an seinem oberen Ende eine Verschlussplatte aus Platin mit sehr feiner, eben noch mit blossem Auge erkennbarer Öffnung l; es wird mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt und in Quecksilber gesenkt; S ist ein Schwimmer aus dünnem Glase, der nahe am oberen und unteren Ende je eine Marke trägt, deren mit dem Fernrohr beobachtetes Erscheinen über dem Quecksilberniveau bei der durch den Quecksilberdruck bewirkten allmählichen Ausströmung des Gases, Anfang und Ende der Ausströmungszeit unter von Versuch zu Versuch gleichen Druckverhältnissen bezeichnet.

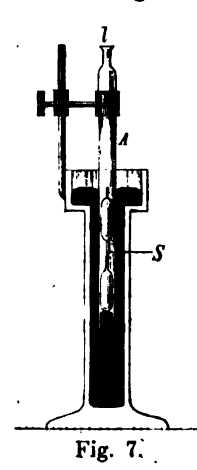


Fig. 7.

Zweites Kapitel. Das Gesetz von Gay-Lussac und die Hypothese von Avogadro.

1. **Gesetz von Gay-Lussac.** Als im Jahre 1805 Gay-Lussac und Humboldt[2]) gemeinsam die Mittel einer Prüfung unterwarfen, mittelst deren der Sauerstoffgehalt der Luft quantitativ bestimmt werden kann, beschäftigten sie sich unter anderem mit der von Volta zu diesem Zweck angegebenen Methode. Diese besteht darin, dass man die Luft mit einer überschüssigen Menge Wasserstoff vermischt und durch einen elektrischen Funken das entstandene explosive Gemenge entzündet. Es bildet sich dann aus sämtlichem Sauerstoff und einem Teil des Wasserstoffs Wasser,

[1]) Gasom. Meth. 160. [2]) Gilb. 20, 49. 1805.



welches sich kondensiert und eine entsprechende Raumverminderung hinterlässt; aus letzterer lässt sich, wenn man das Volumverhältnis zwischen Sauerstoff und Wasserstoff im Wasser kennt, die gesuchte Sauerstoffmenge finden. Die Autoren bestimmten dies Verhältnis mit möglichster Genauigkeit und fanden, dass es sich durch die ganzen Zahlen 1:2 vollkommen den Versuchen entsprechend darstellen liess, d. h. dass 1 Volum Sauerstoff und 2 Volume Wasserstoff sich geradeauf zu Wasser verbinden, so dass von der nach der Explosion auftretenden Volumverminderung ein Drittel dem Sauerstoff zukommt.

Die Entdeckung wurde von Gay-Lussac weiter verfolgt, und drei Jahre später[1]) teilte dieser eine Untersuchung mit, in welcher er nachwies, dass ähnliche einfache Raumverhältnisse sich bei sämtlichen Verbindungen gasförmiger Körper beobachten lassen, und zwar so, dass nicht nur die Komponenten einer Verbindung, sondern auch letztere selbst, wenn sie gasförmig ist, unter dasselbe Gesetz fallen. So wurde konstatiert, dass gleiche Volume Chlorwasserstoff und Ammoniak sich verbinden, dass Fluorborgas sich mit Ammoniak in den Verhältnissen 1 : 1 und 1 : 2, Kohlensäure dagegen nach 1 : 1 und 2 : 1 vereinigt. Im Ammoniak stehen nach Berthollet Stickstoff und Wasserstoff im Raumverhältnis 1 : 3, das entstandene Ammoniak nimmt 2 Raumteile ein. Eigene Versuche ergaben, dass Schwefligsäureanhydrid sich mit dem halben Volum Sauerstoff, Schwefelsäure, Kohlenoxyd gleichfalls mit dem halben Volum Sauerstoff Kohlensäureanhydrid giebt, welches seinerseits einen Raum einnimmt, der dem des Kohlenoxyds gleich ist.

Gay-Lussac zeigt, wie auf Grundlage dieses Gesetzes sich das spezifische Gewicht zusammengesetzter Gase vorausberechnen lässt, wenn das der Elemente bekannt ist. Ich setze die erste darauf bezügliche Tabelle als historisches Dokument her.

Dichtigkeit der einfachen und zusammengesetzten gasförmigen Körper:

	gefunden		berechnet	Verdichtung
Luft	1·00000	Biot und Arago		
Sauerstoff	1·10359	Biot und Arago		
Stickstoff	0·96913	Biot und Arago		
Wasserstoff	0·07321	Biot und Arago		
Kohlensäure	1·5196	Biot und Arago		
Ammoniak	0·59669	Biot und Arago	0·59438	1/2
Salzsäure	1·278	Biot u. Gay-Lussac		
Oxygeniertes Stickgas (Stickoxydul)	1·61414	Davy	1·52092	
	1·36293	Berthollet		
Salpetergas (Stickoxyd)	1·0388	Bérard	1.03636	1/2

[1]) Mém. d'Arcueil II, 207. 1809.

	gefunden		berechnet	Verdichtung
Schweflige Säure	2·265	Kirwan		
Kohlenoxyd	0·9569	Cruikshank	0·96782	
Wasserdampf	0·6896	Tralles	0·625	
Oxygeniert salzsaures Gas	2·470	Thénard u. Gay-Lussac	2·468	$^1/_2$

2. **Beziehungen zwischen den Volumgewichten und den Verbindungsgewichten der Gase.** In der Folge ist das von Gay-Lussac gefundene Gesetz mannigfach geprüft worden und hat sich stets bewährt. Es steht in engster Beziehung zu dem analogen Gesetz der Verbindungsgewichte und führt in Verbindung mit demselben zu einem sehr einfachen Gesetz für die spezifischen Gewichte der Gase: da nämlich die Gase sich dem Gewichte nach im Verhältnis ihrer Verbindungsgewichte, dem Raume nach in einfachen rationalen Verhältnissen verbinden, so folgt, dass die Gewichte gleicher Räume oder die spezifischen Gewichte der Gase sich verhalten müssen wie ihre Verbindungsgewichte oder einfache rationale Vielfache derselben.

Gay-Lussac kannte zur Zeit, als er seine Versuche anstellte, nicht das Gesetz der Verbindungsgewichte, dessen Fundierung durch Berzelius auf eine etwas spätere Zeit fällt; er konnte somit den obenstehenden Schluss nicht ziehen. Indessen waren ihm die Anschauungen Daltons bekannt, und er versäumte nicht, darauf hinzuweisen, dass hier Beziehungen vorhanden seien.

Zur klaren Erkenntnis der zwischen den Dichten und den Atomgewichten der Gase herrschenden Gesetze waren um jene Zeit zwei Männer befähigt, Dalton und Berzelius. Die Stellung, welche beide zu Gay-Lussacs Entdeckung einnahmen, war grundverschieden: Dalton verwarf sie vollständig und gab seinerseits Tabellen, welche die Unhaltbarkeit derartiger „Hypothesen“ nachweisen sollten, während Berzelius sofort rückhaltlos die Bedeutung der Entdeckung anerkannte und die Volumverhältnisse der elementaren Gase als wichtigste Momente für die Bestimmung der Atomgewichte in Betracht zog.

Weiter oben ist darauf hingewiesen worden, dass bei der Bestimmung der Verbindungs- oder Atomgewichte eine Unsicherheit darüber besteht, welchen Wert von mehreren, in einfachen Verhältnissen stehenden man als richtig anzuerkennen hat; denn wenn irgend ein Wert des Atomgewichts den oben ausgesprochenen Gesetzen genügt, so ist dasselbe für jeden anderen Wert der Fall, welcher mit dem ersten in einfachem rationalen Verhältnisse steht. Hier nun scheint eine Möglichkeit vorhanden zu sein, die Unsicherheit zu beseitigen. Nimmt man nämlich an, dass die spezifischen Gewichte der elementaren Gase ihren Atomgewichten

direkt proportional seien, ohne Hinzufügung von Faktoren, so hat man unter den verschiedenen Möglichkeiten eine von Willkür freie Wahl getroffen und gelangt gleichzeitig zu einer Vorstellung über die Natur der Gase, auf welche auch ohnedies Thatsachen anderer Art, das physikalische Verhalten der Gase betreffend, hingeführt haben. Die Annahme einfacher Proportionalität zwischen dem Atomgewicht und dem spezifischen oder Volumgewicht der Gase erfordert nämlich die Annahme, dass in gleichen Räumen der verschiedenen Gase, gleiche Druck- und Temperaturverhältnisse vorausgesetzt, eine gleiche Anzahl kleinster Teilchen enthalten sei. Diese Annahme wird durch das übereinstimmende Verhalten der Gase gegen Druck- und Temperaturänderungen wesentlich unterstützt, welche Eigenschaften von Boyle und Mariotte einerseits, von Gay-Lussac andererseits festgestellt worden sind, wie oben erörtert wurde; sie ist sogar, wenn man von gewissen sehr wahrscheinlichen Vorstellungen über die Natur der Gase ausgeht, eine Notwendigkeit.

3. **Die Hypothese von Avogadro.** Berzelius liess indessen diese von ihm anfangs mit grosser Wärme entwickelte „Volumtheorie“ ziemlich bald fallen, und zwar wegen einiger wesentlicher Schwierigkeiten, die sich ihr entgegenstellten und die er nicht zu heben vermochte. Die erste dieser Schwierigkeiten lag gerade im einfachsten Falle der Volumverhältnisse gasförmiger Körper, wo gleiche Volume zweier Gase ohne Volumänderung sich verbinden, wie z. B. beim Chlorwasserstoff. Aus je einem Atom Chlor und Wasserstoff entsteht ein Atom der Verbindung, es sind also in zwei Raumteilen Chlorwasserstoff ebensoviel Atome enthalten, wie in einem Raumteil Chlor oder Wasserstoff. Hiernach enthalten gleiche Raumteile der einfachen und der zusammengesetzten Gase eine verschiedene Anzahl von Atomen, während doch das physikalische Verhalten bei beiden genau das gleiche ist, also für eine gleiche Anzahl spricht.

Diese Schwierigkeit, welche Berzelius nicht zu heben wusste, wurde von Avogadro[1]) in fast derselben Zeit beseitigt, in welcher sie empfunden wurde; trotzdem gelangte die Erklärung Avogadros nicht zur Anerkennung, obwohl Berzelius sie kannte. Avogadro nahm an, dass die kleinsten Partikel der elementaren Gase nicht einfach, sondern aus mehreren Elementaratomen zusammengesetzt seien. Macht man z. B. die einfachste Voraussetzung, dass die kleinsten Partikel oder Molekeln des Wasserstoffs und Chlors aus je zwei Atomen bestehen, so giebt eine Molekel Chlor und eine Molekel Wasserstoff zwei Molekeln Chlorwasserstoff nach dem Schema $Cl^2 + H^2 = 2HCl$, d. h. in dem entstehenden Gase sind ebensoviel

[1]) Journal de Physique (73), 58.

Molekeln enthalten, wie in den unverbundenen Komponenten, und daher ändert sich das Volum nicht.

In gleicher Weise giebt diese Anschauung, wenn man sie auf andere Verbindungen ausdehnt, Rechenschaft von den stattfindenden Kondensationen. Es vereinigen sich zwei Vol. Wasserstoff und ein Vol. Sauerstoff zu zwei Vol. Wasserdampf, nach dem Schema $2H_2 + O_2 = 2H_2O$: aus je drei Molekeln der einzelnen Gase entstehen je zwei Molekeln der Verbindung, daher muss der Raum sich im Verhältnis von 3 zu 2 vermindern. Ammoniak entsteht aus einem Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff unter Kondensation auf 2 Vol. Das Schema ist $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, d. h. aus je vier Molekeln entstehen je zwei, die somit nur den halben Raum des Gemenges beanspruchen.

4. **Gasdichte der Elemente.** Behufs vollständiger Beurteilung sowohl des Gesetzes von Gay-Lussac, wie der Hypothese von Avogadro, lasse ich zunächst eine Übersicht der Dichtebestimmungen an den in Gas- oder Dampfform bekannten Elementen folgen.

a. Wasserstoff. Die massgebenden Bestimmungen rühren von Regnault her. Ein Ballon, der im Mittel aus 8 Versuchen 12·7881 g Luft bei 0° und 76 cm Barometerstand fasste, enthielt unter gleichen Umständen 0·88591, 0·88465, 0·88484, Mittel 0·88510 g Wasserstoff; letzterem kommt somit das Volumgewicht 0·06926 zu. Früher schon (S. 43) sind die Gründe angegeben, nach welchen dieser Wert wahrscheinlich um eine Kleinigkeit zu hoch gefunden wurde.

Ältere Bestimmungen sind: Cavendish 0·092, Lavoisier 0·0769, Biot und Arago 0·0732, Thomson 0·0693, Berzelius und Dulong 0·0688, Dumas und Boussingault 0·0693.

Die Dichte des Wasserstoffs ändert sich, wie V. Meyer fand, auch bei Temperaturen bis 1500° C nicht gegen die des Stickstoffs.

b. Sauerstoff. Auch für dies Gas gelten gewöhnlich die Wägungen von Regnault als die zuverlässigsten. Derselbe Ballon fasste 14·1276, 14·1281, 14·1283, Mittel 14·1280 Sauerstoff. Es folgt daraus gegen Luft die Dichte 1·10563, und das Gewicht von einem Liter Sauerstoff 1·429802.

Neuerdings sind indessen von Jolly[1]) Versuche sorgsamster Ausführung veröffentlicht worden, die etwas andere Zahlen ergaben. Jolly fand für München das Gewicht von 1 l Sauertoff 1·429094, was für Paris 1·4293884 ergiebt. Die Abweichung ist so gering, dass sie für praktische Zwecke nicht in Betracht kommt, und rührt wohl von einer kleinen

[1]) Wied. Ann. 6, 528. 1878.

Verschiedenheit der Barometer, entweder in Bezug auf den Massstab oder auf das spezifische Gewicht des Quecksilbers, her.

Gegen Stickstoff behält der Sauerstoff auch bis zu Temperaturen von 1500° dasselbe Dichteverhältnis (V. Meyer).

Früher hatte gefunden: Fourcroy, Vauquelin und Séguin 1·087, Allen und Pepys 1·088, Kirwan 1·103, Davy 1·128, Thomson 1·117, Saussure 1·1056, Biot und Arago 1·1036, Berzelius und Dulong 1·1026, Buff 1·1031, Dumas und Boussingault 1·1057.

c. Stickstoff. Gleichfalls von Regnault gewogen. Der Ballon fasste 12·4137, 12·4137, 12·4145, 12·4147, 12·4086, 12·4085, Mittel 12·4123 g Stickstoff, woraus die Dichte = 0·97137 sich ergiebt. Das Verhältnis zum Sauerstoff ist 14·057 : 16·00, während die Atomgewichte im Verhältnis 14·041 : 16·00 stehen.

Neuerdings hat Jolly einen Fehler in Regnaults Bestimmung wahrscheinlich gemacht. Berechnet man nämlich aus dessen Angaben für das spezifische Gewicht von Sauerstoff und Stickstoff gegen Luft den Prozentgehalt der Luft an beiden Gasen, so erhält man 21·32 % Sauerstoff, während die eudiometrische Analyse 20·8 bis höchstens 21·0 ergeben hat. Jolly fand nun in demselben Apparat, in welchem er den Sauerstoff gewogen hatte, das Gewicht von 1 l Stickstoff (für Paris berechnet) zu 1·2578731, während Regnault 1·256167, einen um mehr als $\frac{1}{1000}$ kleineren Wert gab. Der Unterschied rührt nach Jolly von einem Gehalt an Wasserstoff her, den Regnaults Stickstoff aus dem mit Wasserstoff reduzierten Kupfer, das zur Herstellung des Stickstoffs aus Luft diente, aufgenommen hat; als Jolly solches verwendete, fand er gleichfalls kleinere Zahlen, die aber veränderlich waren, und erst als er das Kupfer völlig von Wasserstoff befreite, erhielt er konstante, höhere Werte. Nach Jolly ist das Verhältnis der Dichte von Sauerstoff zu Stickstoff 16 : 14·080, die Atomgewichte geben 16 : 14·0410.

Früher war gefunden worden: Lavoisier 0·9426, H. Davy 0·9671 Biot und Arago 0·9691, Kirwan 0·985, Thomson 0·9729, Berzelius und Dulong 0·9757, Dumas und Boussingault 0·972.

d. Chlor. Nach der von Bunsen (S. 154) angegebenen Methode bestimmte E. Ludwig 1868[2]) die Dichte des Chlors bei Temperaturen zwischen 20 und 200°. Er fand:

Temp.	20°	50°	100°	150°	200°
Dichte	2·4807	2·4783	2·4685	2·4609	2·4502
Zahl der Versuche	17	12	5	5	

[1]) Wied. 6, 536. 1879. [2]) B. B. 1, 232.

Aus dem Atomgewicht berechnet sich 2·4501.

Diese Dichte bleibt bis zu Temperaturen von etwa 700° ungeändert; alsdann wird sie geringer und nimmt bis gegen 1600° auf 1·60 ab. Indessen sind hier mancherlei Anomalien zu bemerken. Viktor Meyer, welcher diese merkwürdige Thatsache entdeckt hat,[1]) verwandte zu seinen Versuchen, die er nach der von ihm erfundenen Methode (vgl. S. 157) anstellte, Platinchlorür, welches bei beginnender Glühhitze seinen Chlorgehalt vollständig abgiebt, und erhielt folgende Werte:

Temp.	620°	800°	1000°	1200°	1400°	1560°
Dichte	2·44	2·20	1·87	1·66	1·66	1·61

Jede Zahl ist das Mittel aus zwei Versuchen.

Bald darauf prüfte J. M. Crafts[2]) dieses unerwartete Resultat. Er benutzte denselben Apparat, entwickelte aber nicht das Chlor aus Platinchlorür, sondern leitete gemessene Mengen davon auf den Boden des Erhitzungsgefässes. Es zeigte sich gelegentlich eine geringe Ausdehnung des Volums, aber bei weitem keine so grosse, wie sie Meyer gefunden hatte; 3 bis 4 Proz. statt 33 Proz.

Spätere Versuche von V. Meyer bestätigten, dass, wenn man gasförmiges Chlor in den Apparat einleitet, keine so weitgehende Dichteänderung eintritt. Die wahrscheinlichen Gründe dieses Verhaltens sollen später besprochen werden.

e. Brom. An älteren Bestimmungen liegt nur eine von Mitscherlich vor, welche das spezifische Gewicht 5·54 für Luft = 1 gab.

In neuerer Zeit hat H. Jahn[3]) die Dampfdichte des Broms in demselben Umfange bestimmt, wie Ludwig die des Chlors. Das Material dazu war nach Stas gereinigt worden, die Methode war gleichfalls die von Bunsen. Es wurden folgende Dichten gefunden:

Temp.	d	ber.
102°6	5·728	5·712
131°9	5·640	5·667
175°6	5·604	5·601
210°3	5·546	5·547
227°9	5·524	5·520

Die theoretische Dichte ist 5·5247, sie ist also bei 228° erreicht. Die Abweichungen lassen sich durch eine lineare Gleichung $D = 5·8691 - 0·00153\,t$ darstellen.

Bei höheren Temperaturen fanden V. Meyer und H. Züblin[4]) die Dampfdichte des Broms ebenfalls geringer, als die gewöhnliche, bei 1500°

[1]) B. B. 12, 1428. 1879. [2]) C. rend. 98, 183. 1880. [3]) Mon. f. Ch. 1882, 176. [4]) B. B. 13, 405.



zu 3·78 und 3·64 statt 5·52. Das Brom war in Form von Platinbromid in den Apparat geführt worden. Versuche mit freiem Brom gelangen nicht vollständig, zeigten aber auch geringere Dichten als 5·52, zwischen 3·8 und 4·2 liegend. Crafts fand bei einer ähnlichen Temperatur 4·39 und 4·48, also naheliegende Zahlen, an freiem Brom. Der vollständige Verlauf der Dichteänderung ist noch nicht untersucht worden.

f. Jod. Dumas hat die Dampfdichte des Jods zu 8·716 bestimmt, Deville und Troost fanden sie gleich 8·70, der für J_2 aus dem Atomgewicht berechnete Wert ist 8·78.

Ebenso wie bei den anderen Halogenen ist auch beim Jod eine Abnahme der Dampfdichte in höheren Temperaturen von V. Meyer entdeckt worden. Derselbe fand folgende Dampfdichten, wobei die Temperaturen nur annähernde Schätzungen sind.[1])

Temperatur	Dampfdichte
253°	8·89, 8·83
450°	8·84, 8·85
580°	8·73, 8·71, 8·71
840°	6·68, 6·80, 6·80
1000°	5·75, 5·74
1570°	5·67, 5·60, 5·71, 5·81

Crafts bestätigte dies Resultat und fügte seinerseits eine Reihe von Messungen hinzu, die er in Gemeinschaft mit Meier ausführte.[2]) Die 1880 veröffentlichte Tabelle lautet:

Temperatur	Dampfdichte
445°	8·70, 8·78, 8·75
680°	8·06, 8·58
765°	8·05, 8·28, 8·28
855°	8·04, 8·11
1050°	7·02, 6·83, 7·18
1275°	6·07, 5·57
1390°	5·23, 5·31

Die Zahlen stimmen im allgemeinen mit denen von V. Meyer überein, nur zeigen sie bei höheren Temperaturen eine stärkere Abnahme der Dichte, die dadurch eine Erklärung findet, dass die Temperaturschätzungen V. Meyers zu hoch ausgefallen waren, wie dieser selbst zugestanden hat.

Diese Beobachtungen standen im Widerspruch mit den Bestimmungen über die Dichte des Joddampfes beim Siedepunkt des Zinks (etwa 1000°), welche Troost und Deville früher ausgeführt hatten. Troost nahm deshalb die Versuche wieder auf und fand gleichfalls bei Temperaturen von 1250° die Dichte des Joddampfes 5·82, 5·71, 5·65, also nahezu wie Crafts und Meyer. Gleichzeitig beobachtete er, dass auch schon bei niederer Temperatur, beim Siedepunkt des Schwefels, etwa 448°, die Dampfdichte des

[1]) B. B. 13, 394. 1880. [2]) B. B. 13, 851. 1880.

Jods merklich abnimmt, wenn man den äusseren Druck vermindert. Es ergab sich folgende Beziehung:

Druck	76·8 cm	6·72	4·86	4·86	3·45
Dampfdichte	8·70	8·20	7·75	7·76	7·35

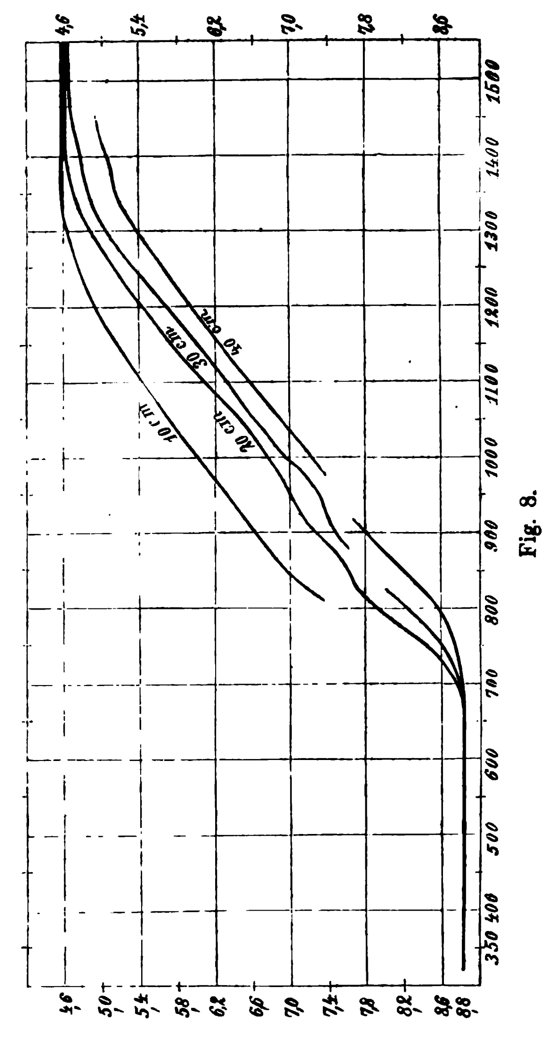


Fig. 8.

Auch dies wurde bald darauf von Crafts und Meier bestätigt.[1]) Die beistehende Figur 8 zeigt die Abnahme der Dampfdichte des Jods mit steigender Temperatur für Drucke von 10 bis 40 cm Quecksilber. Die geringste Dichte, welche sich auch bei höheren Temperaturen nicht weiter zu ändern scheint, ist 4·4, die Hälfte der gewöhnlichen.

g. Schwefel. Die ersten Bestimmungen der Dampfdichte des Schwefels rühren von Dumas her, welcher sie bei Temperaturen zwischen 493° und 524° C zu 6·495, 6·512, 6·581, 6·617, Mittel 6·551 fand.[2]) Das Resultat war gänzlich unerwartet, da nach der chemischen Analogie des Schwefels mit dem Sauerstoff eine Dampfdichte von 2·2 vorauszusehen war. Eine bald darauf von Mitscherlich veröffentlichte Bestimmung[3]) bestätigte die Messung von Dumas, denn sie ergab die Dichte zu 6·90 bei etwa 510° C.

Bineau fand darauf, dass die Dichte des Schwefeldampfes bei höherer Temperatur sehr viel kleiner wird, und zwar zwischen 714° und 743°

[1]) C. rend. 92, 39. 1881. [2]) A. ch. ph. 50, 178. 1832, auch Pogg. 21, 559. [3]) Pogg. 29, 217. 1833.

im Mittel 2·7, zwischen 800° und 900° 2·4 und zwischen 1000° und 1160° 2·2.

Im Jahre 1857 veröffentlichten Deville und Troost Dampfdichtebestimmungen bei sehr hohen Temperaturen. Sie untersuchten den Schwefeldampf im Dampfe des siedenden Cadmiums und Zinks, dessen Temperatur sie zu 860° resp. 1040° annahmen, und erhielten Zahlen, die den theoretischen sehr nahe kommen, 2·23 bei beiden Temperaturen und die somit Bineaus Resultate bestätigten. Auch V. Meyer fand bei 1300° denselben Wert für Schwefeldampf.

h. Selen. Wegen ihres hohen Siedepunktes ist diese Substanz erst von Deville und Troost untersucht worden. Auch hier zeigte sich eine Abhängigkeit der Dampfdichte von der Temperatur, denn es wurde gefunden:

Dampfdichte	Temperatur
7·67	860°
6·37	1040°
5·68	1420°

Den chemischen Analogien würde ein spezifisches Gewicht von 5·54 am besten entsprechen.

i. Tellur. Beim Tellur traten so starke Abweichungen, wie bei beiden vorigen Elementen nicht auf, sondern die Dampfdichte wurde bei 1390° gleich 9·00, bei 1439° zu 9·08 gefunden.[1]) Der theoretische Wert ist 8·87.

k. Phosphor. Für die Dampfdichte des Phosphors fand Dumas[2]) bei 313° den Wert 4·420, bei 500° den fast gleichen 4·355. Auch diese Zahl entspricht nicht den chemischen Analogien, die der Phosphor mit dem Stickstoff hat, da sie nach denselben halb so gross sein müsste. Mitscherlich fand sie nahezu ebenso gross, nämlich 4·58 und 4·60, so dass jeder Irrtum ausgeschlossen war. Die Temperatur war 530°.

Auch die Bestimmungen, welche Deville und Troost bei 1040° ausführten, gaben den gleichen Wert 4·5.

Dagegen teilte V. Meyer neuerdings mit, dass bei Gelbglut (etwa 1300° C) kleinere Zahlen erhalten wurden.[3]) Genaueres ist inzwischen nicht veröffentlicht worden.

l. Arsen. Mitscherlich fand in zwei Versuchen das spezifische Gewicht des Arsendampfes zu 10·71 und 10·60 bei 644° und 670°. Die Dampfdichte entspricht der des Phosphors, nicht aber der des Stickstoffs.

---

[1]) Deville und Troost, A. ch. ph. 58, 273. [2]) A. ch. ph. 49, 210. 1832.
[3]) B. B. 14, 1455. 1881.



Deville und Troost fanden bei 564° 10·6, bei 860° 10·2. Bei noch höheren Temperaturen treten nach V. Meyer kleinere Werte auf.

m. Quecksilber. Schon 1826 hatte Dumas gefunden,[1]) dass die Dampfdichte des Quecksilbers nicht den chemischen Analogien entspricht. Sie beträgt bei 446° 6·976, während etwa der doppelte Wert zu erwarten war.

Mitscherlich fand in drei übereinstimmenden Versuchen den gleichen Betrag, nämlich 7·03 bei 427°.

V. und C. Meyer konstatierten,[2]) dass diese Dichte bis zu Temperaturen von 1500° C ungeändert bleibt, sie ergab sich zu 6·81 statt 6·91. Die Abweichung ist Versuchsfehlern zuzuschreiben. Auch bei höchster Gelbglut wurde 6·89 und 6·76 gefunden.

n. Cadmium. Die Dampfdichte dieses Metalls ist von Deville und Troost bei der Temperatur des siedenden Zinks, die sie zu 1040° annahmen, gleich 3·94 gefunden worden. Dies Metall verhält sich somit wie das Quecksilber; seine Dampfdichte ist die Hälfte von der, welche nach den chemischen Analogien zu erwarten wäre.

5. Wie aus vorstehender Übersicht der Untersuchungen über die Gasdichte der Elemente hervorgeht, handelt es sich um ziemlich komplizierte Erscheinungen. Es soll nun geprüft werden, wie weit die oben erwähnte Hypothese Avogadros, dass gleiche Volume der Gase unter gleichen Umständen gleich viel physikalisch kleinster Teilchen oder Molekeln, die selbst wieder aus mehreren Atomen zusammengesetzt sein können, enthalten, sich mit den Thatsachen in Übereinstimmung bringen lässt.

Die drei Gase Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff behalten bis zu den höchsten erreichbaren Temperaturen dasselbe Dichteverhältnis 0·06926 : 1·1056 : 0·9723 oder 1·0025 : 16 : 14·072 bei, während die Atomgewichte sich wie 1·000 : 16 : 14·041 verhalten; sie zeigen also eine sehr genügende Übereinstimmung mit Gay-Lussacs Gesetz.

Beim Chlor und Brom tritt schon eine Abweichung ein. Während bei niederen Temperaturen die Dichte um ein geringes zu gross, der Abweichung dieses Gases vom Boyleschen Gesetz entsprechend, gefunden wurde, erhält sie bei 200° den Wert, welcher dem Gesetz von Gay-Lussac entspricht, 2·45, um denselben bis etwa 700° zu behalten. Von da ab verkleinert er sich. Im Lichte der Hypothese Avogadros ist das nur so aufzufassen, dass die Molekeln des Chlors bei niederer Temperatur aus mehreren Atomen bestehen, und bei höherer Temperatur in ihre Bestandteile teilweise zerfallen, derart, dass die neugebildeten Molekeln eine klei-

---

[1]) A. ch. ph. 33, 337. [2]) B. B. 12, 1426. 1879.

nere Zahl von Atomen enthalten und dass somit die Gesamtzahl der Molekeln entsprechend zunimmt.

Die einfachste Annahme ist die, dass die gewöhnlichen Molekeln des Chlors aus je zwei Atomen bestehen, die sich bei höheren Temperaturen teilweise trennen. Die chemischen Analogien würden dann auch für Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff eine gleiche Annahme erforderlich machen; diese drei Gase müssten ebenso aus zweiatomigen Molekeln bestehen, die auch bei hohen Temperaturen noch beständig sind. Es soll hier gleich vorausgenommen werden, dass diese Annahme sich als die sachgemässeste erwiesen hat, und für die weitere Betrachtung beibehalten werden darf.

Da die Gewichte der Molekeln sich nach der Hypothese Avogadros wie die spezifischen Gewichte verhalten müssen, und das Molekulargewicht des Sauerstoffs, den wir als Normalgas ansehen wollen, $2 \times 16 \cdot 00 = 32 \cdot 00$, also 28·94 mal soviel als sein spezifisches Gewicht 1·1056 beträgt, so folgt, dass man aus dem spezifischen Gewicht eines Gases das Molekulargewicht durch Multiplikation mit 28·94 erhält.

Mit der Annahme zweier Atome in der Molekel stimmt nun auch das Verhalten des Jodgases gut überein, solange die Temperatur zwischen 250° und 600° bleibt. Bei höheren Temperaturen wird die Dichte geringer, bei 1300° hat sie die Hälfte des höheren Wertes und behält diesen bei, vollkommen entsprechend der Annahme, dass sich die zweiatomigen Molekeln in einatomige aufgelöst haben, wodurch ihre Zahl sich verdoppelt hat und die Dampfdichte halb so gross geworden ist.

Die Dampfdichte des Schwefels bei niederer Temperatur, 6·55, führt zum Molekulargewicht 190, während nach der Analogie dieses Elements mit dem Sauerstoff das Atomgewicht auf 32·0 zu setzen ist. Man ist somit zur Annahme gezwungen, dass der Schwefeldampf unter diesen Umständen Molekeln aus sechs Atomen ($6 \times 32 = 192$) enthält. Die bei höherer Temperatur gefundene Dichte 2·23 führt zum Molekulargewicht 64·5; hier ist also der Schwefel wie der Sauerstoff ein zweiatomiges Gas.

Selen und Tellur bedürfen keiner besonderen Bemerkung; ersteres schliesst sich einigermassen dem Schwefel an und wird erst bei höherer Temperatur zweiatomig, letzteres ist dies schon bei der Versuchstemperatur.

Die Dampfdichte des Phosphors, 4·4, ergiebt das Molekulargewicht 127, während das Atomgewicht nach der Analogie mit Stickstoff auf 31 zu setzen ist; der Phosphordampf ist also vieratomig. Ganz das gleiche gilt für Arsen.

Ein anderes Bild gewähren wieder Quecksilber und Cadmium. Das

Atomgewicht des ersten wird aus wichtigen Gründen zu 200 angenommen, aus der Dampfdichte 6·98 ergiebt sich als Molekulargewicht 202. Der Quecksilberdampf besteht also, wenn Avogadros Hypothese richtig ist, aus einatomigen Molekeln. Diese Schlussfolgerung hat eine überraschende Bestätigung durch Versuche von Kundt und Warburg erfahren, die für das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volum (vgl. Kap. 4) in der That einen Wert erhielten, wie er theoretisch für einatomige Gase vorausberechnet war. Auch ist in guter Übereinstimmung damit die Thatsache, dass bis zu den höchsten erreichbaren Temperaturen die Dichte des Quecksilbers nicht abnimmt.

Für Cadmiumdampf müssen gleichfalls einatomige Molekeln angenommen werden.

6. **Anwendung auf zusammengesetzte Gase.** Wenn somit auch die Hypothese Avogadros nirgend in Widerspruch tritt mit dem, was über die Gasdichte der Elemente beobachtet worden ist, so liegt doch zunächst keine erhebliche Förderung in dieser Anschauungsweise. Wir erfahren, dass die Molekeln so und soviel Atome enthalten, haben aber, ausgenommen beim Quecksilber, keinen Grund, dass es nicht anders sein könnte. Ganz anders wird das, wenn wir auf die Gasdichte zusammengesetzter Körper eingehen.

Die Dichten der Verbindungen solcher Elemente, welche wir in Gasform kennen, sind wie folgt gefunden worden:

	spez. Gewicht ber.	gefunden
Wasser H_2O	0·623	0·623 Regnault, 0·6235 Gay-Lussac, 0·625 Deluc.
Ammoniak NH_3	0·589	0·590 Davy, 0·593 Thomson, 0·5967 Biot und Arago.
Stickoxydul N_2O	1·524	1·614 Dalton, 1·5204 Colin, 1·527 Thomson.
Stickoxyd NO	1·040	1·041 Thomson, 1·039 Bérard, 1·094 Davy.
Stickstoffdioxyd NO_2	1·593	1·72 Mitscherlich, 1·78 bis 2·59 Playfair und Wanklyn, 1·84 bis 2·70 R. Müller.
Chlorwasserstoff HCl	1·264	1·23 Dalton, 1·278 Biot und Gay-Lussac, 1·256 Buff.
Chlorigsäureanhydrid Cl_2O_3	4·15	4·07 Brandau.
Chlordioxyd ClO_2	2·34	2·37 Pebal.
Nitrosylchlorid NOCl	2·27	2·33 Tilden.
Bromwasserstoff HBr	2·81	2·71 Löwig.

Jodwasserstoff HJ	4·42	4·44 Gay-Lussac, 4·38 Thomson.
Schwefelwasserstoff H_2S	1·18	1·19 Gay-Lussac und Thénard, 1·20 Davy, 1·18 Thomson.
Schwefeldioxyd SO_2	2·22	2·19 Davy, 2·23 Buff, 2·25 Berz., 2·26 Gay-Lussac und Thénard.
Schwefeltrioxyd SO_3	2·77	3·0 Mitscherlich, 2·74 bis 2·77 Schultz-Sullac.
Schwefelchlorür S_2Cl_2	4·68	4·70 Dumas, 4·77 Marchand.
Selenwasserstoff SeH_2	2·77	2·80 Bineau.
Selendioxyd SeO_2	3·81	4·03 Mitscherlich.
Phosphorwasserstoff PH_3	1·18	1·10 bis 1·19 Rose, 1·17 Buff.
Phosphortrichlorid PCl_3	4·76	4·88 Dumas.
Phosphoroxychlorid $POCl_3$	5·33	5·4 Wurtz, 5·33 Cahours.
Phosphorsulfochlorid $PSCl_3$	5·88	5·88 bis 5·96 Cahours, 5·90 Chevrier.
Phosphorpentasulfid P_2S_5	7·72	7·63 bis 7·67 V. Meyer.
Arsenwasserstoff AsH_3	2·70	2·70 Dumas.
Arsentrioxyd As_4O_6	13·72	13·9 Mitscherlich, 13·78 V. Meyer.
Arsentrichlorid $AsCl_3$	6·27	6·30 Dumas.
Arsentrijodid AsJ_3	15·79	16·1 Mitscherlich.
Quecksilberchlorid $HgCl_2$	9·39	9·8 Mitscherlich.
Quecksilberbromid $HgBr_2$	12·48	12·16 Mitscherlich.
Quecksilberjodid HgJ_2	15·7	15·6 Mitscherlich.
Cadmiumbromid $CdBr_2$	9·40	9·22 bis 9·28 V. Meyer.

Nach dem Gesetz von Gay-Lussac wissen wir, dass die Volume der gasförmigen Komponenten einer Verbindung sowohl unter einander, wie zu dem Volum der letzteren selbst, in einfachen Verhältnissen stehen; nach der Hypothese von Avogadro lassen sich diese Verhältnisse vorausbestimmen, wenn die Zusammensetzung bekannt ist.

Im Chlorwasserstoff sind der Beobachtung gemäss gleiche Volume Chlor und Wasserstoff ohne Volumänderung verbunden. In beiden Gasen nehmen wir nach Avogadro je 2 Atome in der Molekel an; wir haben die Molekulargleichung $H_2 + Cl_2 = 2HCl$: aus zwei Molekeln entstehen wiederum zwei, die Zahl derselben und somit das Gesamtvolum bleibt unverändert.

Wasserdampf entsteht aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff und nimmt nach der Verbindung nur $^2/_3$ des Raumes ein, den Knallgas beansprucht. Die Gleichung $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ lehrt, dass aus je 3 Molekeln 2 neue entstehen, auch folgt aus ihr, dass eine Verdichtung um $^1/_3$ stattfinden muss.

Ammoniak entsteht aus 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff. Nach der Gleichung $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ müssen dabei 4 Vol. der Gase 2 Vol. Ammoniak geben, d. h. es muss eine Verdichtung auf die Hälfte erfolgen. Prüfen wir, ob das mit den Beobachtungen stimmt! Wenn das Gewicht von 1 Vol. Luft gleich Eins gesetzt wird, so ist das von 1 Vol. Stickstoff $= 0{\cdot}972$, das von 3 Vol. Wasserstoff $= 3 \times 0{\cdot}06926 = 0{\cdot}2078$; die Summe davon, 1·180 ist das Gewicht des entstandenen Ammoniaks. Wenn, wie Avogadros Hypothese verlangt, 2 Vol. Ammoniak gebildet sind, so wiegt 1 Vol. davon 0·590. Gefunden hat Davy 0·590, Thomson 0·593.

Phosphordampf besteht nach Avogadro aus Molekeln P_4; die Bildung des Phosphorwasserstoffs muss also durch die Molekulargleichung $P_4 + 6H_2 + 4PH_3$ ausgedrückt werden; 7 Vol. müssen sich auf 4 zusammenziehen. Nun wiegt 1 Vol. Phosphordampf (Luft = 1) 4·36, 6 Vol. Wasserstoff 0·416, Summa 4·776; und da 4 Mol. Phosphorwasserstoff entstanden sind, so folgt für denselben das Volumgewicht 1·19. Buff hat 1·17 gefunden.

In ähnlicher Weise sind alle die in der Tabelle unter „berechnet“ aufgeführten Zahlen gefunden worden. Sie stimmen sämtlich mit den beobachteten nahezu überein und die Grösse der vorhandenen Differenzen, die in Experimentalfehlern sowie namentlich in den Abweichungen der untersuchten Dämpfe vom Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz ihren Grund haben, zeigt, welche Annäherung man bei ähnlichen Versuchen erwarten darf. Die Formeln der Verbindungen sind so geschrieben, dass sie die Grösse der Molekel, wie sie aus der Dichte folgt, angeben. Man überzeugt sich, dass die nach der Avogadroschen Hypothese bestimmten Formeln die einfachsten sind, welche sich für die Verbindungen ausfindig machen lassen.[1])

7. **Weitere Anwendung des Gesetzes von Gay-Lussac.** Das Gesetz von Gay-Lussac lässt sich auch auf solche Verbindungen erweitern, die zwar selbst vergasbar sind, aber Bestandteile enthalten, welche nicht in Gasform bekannt sind. Derartige Verbindungen enthalten daneben stets solche Bestandteile, welche im freien Zustande gasförmig, oder leicht vergasbar sind, und deren Volum zu dem Volum der Verbindung in dem einfachen Verhältnis steht, welches das Gesetz von Gay-Lussac fordert.

Verbindungen dieser Art haben eine grosse Bedeutung für die Feststellung der Molekulargrössen und somit als Hülfsmittel, unter den möglichen multiplen Atomgewichten die richtige Wahl zu treffen. Leider sind

[1]) Nur die arsenige Säure bildet eine Ausnahme.



noch von vielen Elementen keine gasförmigen Verbindungen bekannt, so dass das Mittel nicht für alle ausreicht.

Von den zahllosen derartigen Stoffen gebe ich in folgender Tabelle für jedes Element einige Repräsentanten. Die berechneten Dampfdichten sind unter Voraussetzung des durch die Formel ausgedrückten Molekulargewichtes gefunden worden; wie man sieht, sind in den meisten Fällen die Formeln die einfachst denkbaren und entsprechen am besten den chemischen Analogien.

	Dichte ber.	gef.
Methan CH_4	0·554	0·555 Thomson.
Kohlensäureanhydrid CO_2	1·524	1·529 Regnault.
Kohlenoxyd CO	0·968	0·968 Wrede.
Chlorsilicium $SiCl_4$	5·87	5·94 Dumas.
Bortrichlorid BCl_3	4·06	4·02 Wöhler und Deville.
Bormethyl BC_3H_9	1·94	1·93 Frankland.
Chloraluminium Al_2Cl_6	9·24	9·35 Deville und Troost.
Bromaluminium Al_2Br_6	18·5	18·6 Deville und Troost.
Chlorgallium Ga_2Cl_6	12·2	11·9 Lecocq de Boisbaudran.
Indiumchlorid $InCl_3$	7·62	7·87 V. Meyer.
Chromacichlorid CrO_2Cl_2	5·38	5·55 Bineau.
Eisenchlorid Fe_2Cl_6	11·23	11·4 Deville und Troost, 11·14 V. Meyer.
Zinkchlorid $ZnCl_2$	4·70	4·53—4·61 V. Meyer.
Kupferchlorür Cu_2Cl_2	6·84	6·93—7·05 V. Meyer.
Bleichlorid $PbCl_2$	9·64	9·6 Roscoe.
Wismuthchlorid $BiCl_3$	10·95	11·35 Jacquelain.
Thalliumchlorür TlCl	8·5	7·4—8·8 Roscoe.
Antimonchlorür $SbCl_3$	7·90	7·8 Mitscherlich.
Niobchlorid $NbCl_5$	9·4	9·6 Deville und Troost.
Vanadinchlorid $VdCl_4$	6·69	6·69 Roscoe.
Tantalchlorid $TaCl_5$	12·4	12·9 Deville und Troost.
Molybdänchlorid $MoCl_5$	9·42	9·46 Debray.
Wolframchlorid WCl_5	12·5	12·7 Roscoe.
Uranchlorid UCl_4	13·21	13·33 Zimmermann.
Uranbromid UBr_4	19·36	19·33—19·58 Zimmermann.
Zinnchlorür $SnCl_2$	6·53	6·23—6·67 V. Meyer.
Zinnchlorid $SnCl_4$	8·98	9·20 Dumas.
Titanchlorid $TiCl_4$	6·58	6·84 Dumas.
Zirconchlorid $ZrCl_4$	8·02	8·15 Deville und Troost.

Die gewohnte Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung[1]) wird auch hier nicht vermisst.

8. **Abnorme Dampfdichten.** Bisher sind einige Thatsachen, welche man als Beweise gegen die Zulässigkeit von Avogadros Hypothese geltend gemacht hat, noch nicht erwähnt worden. Sie betreffen einige Dampfdichten zusammengesetzter Körper, insbesondere der Ammoniaksalze, welche sämtlich kleiner gefunden worden sind, als sie nach der Hypothese zu erwarten waren.

Bei der früheren Schreibweise der chemischen Formeln nach sogenannten Äquivalentgewichten war es nichts seltenes, dass die entsprechenden Mengen verschiedene Dampfvolume darstellten, und so hatte man auch nicht darauf geachtet. Als jedoch die durch Laurent und Gerhardt in die organische Chemie eingeführte molekulare Formulierung der Verbindungen, welche die Beziehung auf gleiche Gasvolume einschloss, sich vielfach als zweckmässig bewährte, trat die Aufgabe heran, eine Erklärung für diese sogenannten abnormen Dampfdichten zu schaffen. Angeregt durch die um jene Zeit (1857) publizierten Untersuchungen von St. Claire-Deville über das Zerfallen der chemischen Verbindungen in der Hitze, wiesen fast gleichzeitig Cannizzaro,[2]) Kopp[3]) und Kekulé[4]) darauf hin, dass die „abnormen" Dampfdichten vollkommen denen entsprechen, welche unter Annahme eines Zerfalls der fraglichen Verbindungen in Komponenten, aus denen sie sich beim Abkühlen wieder bilden können, voraus berechnet werden können. Kopp stützt sich namentlich auf die von Bineau bestimmten Dampfdichten von NH_4Cl, $NH_4.CN$, PH_4Br, PH_4Cl, $(NH_4)_2S$, NH_4SH, PCl_5, $NH_4O.CONH_2$, für welche alle er die vollständige Übereinstimmung der beobachteten Dampfdichte mit der unter Annahme eines Zerfalls berechneten nachweist.

9. **Versuche von Pebal und Than.** Über die Frage, ob thatsächlich in den Dämpfen die Komponenten, welche z. Th. beträchtliche chemische Verwandtschaft zu einander haben, unverbunden neben einander bestehen können, erhob sich in der Folge ein lebhafter Streit.

Zunächst stellte Pebal[5]) einen Versuch an, in welchem er zeigte, dass

---

[1]) Die theoretische Dichte wird hier, wie früher, durch Division des Molekulargewichts mit 28·94, dem Verhältnis zwischen dem spezifischen Gewicht des Sauerstoffs 1·1056 und seinem Molekulargewicht 32, berechnet.

[2]) Nuovo Cimento VI, 428. 1857, cit. aus L. Meyer, mod. Theor. 71. 1876.

[3]) L. Ann. 105, 390. 1858.

[4]) L. Ann. 106, 143. 1858.

[5]) L. Ann. 123, 199. 1862.

aus dem vom Salmiak gelieferten Dampfe sich durch Diffusion Chlorwasserstoff und Ammoniak isolieren lassen. Der Salmiak befand sich über einem Asbestpfropf in einer oben zu einer schmalen Öffnung ausgezogenen Röhre (Fig. 9), durch deren unteren Teil Wasserstoff geleitet werden konnte; über diese Röhre war eine zweite gestellt, welche gleichfalls ein Durchleiten von Wasserstoff gestattete. Der austretende Wasserstoff wurde bei A und B über befeuchtetes Lakmuspapier geleitet, um das Vorhandensein von Chlorwasserstoff und Ammoniak zu konstatieren. War die Vorrichtung in einem Luftbade auf eine Temperatur gebracht worden, bei welcher der Salmiak lebhaft verdampfte, so färbte sich beim Durchleiten von Wasserstoff das Papier in B blau, weil das leichtere Ammoniak schneller durch den Pfropf diffundierte, als der schwerere Chlorwasserstoff. Der Rückstand im oberen Teil des inneren Rohrs enthielt somit Chlorwasserstoff im Überschuss, welches durch den sich weiter entwickelnden Salmiakdampf verdrängt, und mit Hülfe des durchgeleiteten Wasserstoffs nach A geführt wurde. Die Reaktion trat stets präcise und unzweifelhaft ein.



Fig. 9.

Um dem Einwande einer möglichen Einwirkung des Asbestpfropfes zu entgehen, der in der That von mehreren gemacht wurde, änderte Than diesen Versuch dahin ab, dass er das Diaphragma selbst aus Salmiak darstellte; er gab dem Experiment die aus beistehender Figur 10 ersichtliche einfache Form. Der Salmiak liegt bei a und wird durch eine Lampe zum Verdampfen gebracht. Statt des Wasserstoffs, dem man einen Einfluss auf das von Pebal erhaltene Resultat zugeschrieben hatte, wurde Stickstoff durch das zweischenklige Rohr zugeleitet. Das Resultat war genau dasselbe.

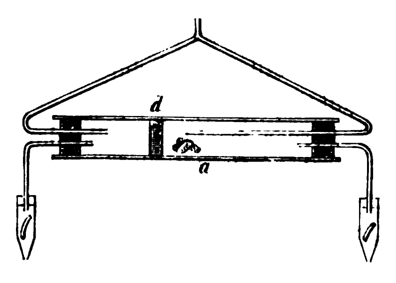


Fig. 10.

10. **Versuche von Wanklyn und Robinson.** Auf anderem Wege hatten Wanklyn und Robinson denselben Einwand zu entkräften gesucht, indem sie die Diffusion ganz ohne Scheidewand durch den kurzen Hals eines Kolbens vor sich gehen liessen. Wie aus Figur 11 ersichtlich, ist über den Hals des Kolbens A, in welchem der fragliche Dampf befindlich

war, die weitere Öffnung eines zweiten Kolbens geschoben; durch ein am Boden des letzteren angeschmolzenes Rohr wurde Luft zugeleitet, welche durch die Fugen zwischen den Kolbenhälsen entwich. Die Autoren untersuchten zwei Substanzen, für welche Bineau und Dumas abnorme Dichten gefunden hatten, nämlich Schwefelsäure und Phosphorpentachlorid. Beide gaben unzweifelhafte Zersetzung zu erkennen; der Rückstand von der Diffusion der Schwefelsäure, die beim Anfang der Versuche 5 Proz. Wasser enthielt, bestand nach einstündiger Dauer aus 40 Proz. Schwefelsäureanhydrid, SO_3, und 60 Proz. Schwefelsäure H_2SO_4. Die beim Versuch mit Phosphorpentachlorid entweichende Luft liess freies Chlor erkennen, und der in Wasser aufgelöste Rückstand brachte in Quecksilberchloridlösung einen Niederschlag von Chlorür hervor, einer Bildung von Phosphortrichlorid im Kolben entsprechend.

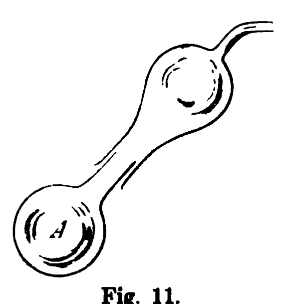


Fig. 11.

11. **Einwand von Deville.** Gegen die Erklärung dieser Versuche wandte sich zunächst Deville, dessen Untersuchungen über den Zerfall der chemischen Verbindungen bei hohen Temperaturen die Anregung zu der fraglichen Anschauung gegeben hatte. Er wies darauf hin, dass in dem Diffusionsvorgang selbst eine Ursache läge, welche zerlegend wirke, dass somit durch denselben nicht nur eine räumliche Trennung, sondern eine chemische Zersetzung bewerkstelligt wird. Das Irrtümliche dieses Einwandes wurde schlagend von Kopp dargelegt, indem er auf die Ungereimtheit einer Vorstellung hinwies, nach welcher die physikalischen Eigenschaften der noch gar nicht vorhandenen Zersetzungsprodukte einen Zerfall der Verbindung bewirken sollen, bei welchem eben diese Produkte erst entstehen.

Ferner machte Deville darauf aufmerksam, dass bei Temperaturen, unter deren Einfluss Ammoniak fast vollständig in seine Bestandteile zerfällt, Salmiakdampf keine merkliche Zersetzung erleidet, was eben dafür spricht, dass in letzterem kein freies Ammoniak vorhanden ist. Dagegen wies Than nach, dass jede Beimengung, welche Ammoniak nicht chemisch angreift, wie Wasser und Quecksilberdampf, eine gleiche beschützende Wirkung auf freies Ammoniak ausübt. Von 1000 Teilen Ammoniak, welche ein glühendes Rohr passierten, waren unter gleichen Umständen zerfallen:

reines Ammoniak	14·08 Teile,
bei Gegenwart von Wasserdampf	0·35 „
bei Gegenwart von Quecksilberdampf	0·68 „

Ferner gab Deville an, dass beim Einleiten von Ammoniak und Chlor-

wasserstoff in einen durch siedendes Quecksilber auf 350° erwärmten Raum ein in demselben angebrachtes Luftthermometer eine merkliche Temperatursteigerung zeigte und argumentierte: wenn die beiden Gase auf einander nicht chemisch einwirkten, so könnten sie auch keine Wärme erzeugen; da welche frei wird, so findet Salmiakbildung statt.

Than wiederholte diesen Versuch in abgeänderter Form, wobei er beide Gase über Quecksilber auf die gleiche Temperatur vorwärmte und konnte bei ihrer plötzlichen Vermengung keine Ausdehnung konstatieren. Die Bemerkung, welche Deville dagegen vorbrachte, dass Thans thermometrische Methode nicht empfindlich genug sei, bewies wenigstens, dass die ins Spiel tretenden Wärmewirkungen sehr geringfügig waren; Deville konnte in der That bei entsprechend geänderter Versuchsanordnung nur Temperaturerhöhungen von einem oder zwei Graden erhalten, während bei wirklicher Bildung von Chlorammonium Wärmewirkungen zu erwarten wären, welche die Temperatur der Verbindung um Hunderte von Graden erhöhen müssten. Als Resultat dieser ganzen, mit grossem Scharfsinn behandelten Angelegenheit folgt, dass die aus dem Salmiak entstehenden Dämpfe wesentlich aus Chlorwasserstoff und Ammoniak, und zum kleinsten Teil aus Chlorammonium, NH_4Cl, bestehen. Dem entsprechend hat die Dampfdichte auch nicht genau den Wert 0·92 ergeben, der einem Gemenge beider Bestandteile entspräche, sondern den um 10 Prozent höheren 1·01.

12. **Versuche von Würtz.** Eine sehr anschauliche Bestätigung der mit steigender Temperatur fortschreitenden Zersetzung fand Würtz bei den aus Amylen und den Wasserstoffverbindungen des Chlors, Broms und Jods durch direkte Addition entstehenden sekundären Amylverbindungen. Schon Cahours hatte gefunden, dass die Chlorwasserstoffverbindungen gewisser Kohlenwasserstoffe, wie Amylen, Caproylen, Caprylen und Terpentinöl eine der Molekularformel entsprechende Dampfdichte zeigen, so dass gleiche Volume Chlorwasserstoff und Kohlenwasserstoff sich bei der Verbindung auf die Hälfte kondensieren. Würtz zeigte, dass die Bromwasserstoffverbindung des Amylens bis 60° über ihrem Siedepunkt die normale Dampfdichte 5·24, späterhin abnehmende und bei 360° nur die halbe Dichte 2·62 zeigt, einer Zersetzung der Verbindung $C_5H_{11}Br$ in $C_5H_{10} + HBr$ entsprechend. Die nachfolgende Tabelle illustriert dies Verhalten.

Dampfdichte von $C_5H_{11}Br$:

Temp.	Dampfd.	Temp.	Dampfd.	Temp.	Dampfd.
152°	5·37	193°	4·84	263°	3·09
159	5·18	196	4·66	272	3·11

Temp.	Dampfd.	Temp.	Dampfd.	Temp.	Dampfd.
161°	5·32	205°	4·39	295°	3·19
165	5·14	215	4·12	305	3·19
171	5·16	225	4·69	314	2·98
173	5·18	225	3·68	319	2·88
183	5·15	237	3·83	360	2·61
186	5·12	248	3·30		

Die Chlorwasserstoffverbindung liess sich unzersetzt auf hohe Temperaturen bringen, die Jodwasserstoffverbindung dagegen war gar nicht unzersetzt flüchtig, da sie schon dicht über dem Siedepunkt zu kleine Werte 6·05 bei 143°, 5·97 bei 153°, 5·88 bei 168°, statt des theoretischen 6·85 gab. Die entsprechende Jodpropylverbindung hatte dagegen die normale Dampfdichte.

Zum Überfluss zeigte Würtz, dass bei 130°, wo das Amyljodid noch wenig zersetzt ist, beim Zusammentreffen von Amylen und Jodwasserstoff eine merkliche Wärmeentwicklung stattfindet, während bei 220° dieselbe sehr geringfügig ist.

Der Einwand von Deville, dass die Erscheinungen beim Amylbromid sich durch Annahme eines veränderlichen Ausdehnungskoeffizienten erklären liessen, war leicht zurückzuweisen, da eben der von Deville sogenannte veränderliche Ausdehnungskoeffizient selbst eine Erklärung beansprucht, welche in der Annahme des Zerfalls gegeben ist. In dem speziellen Falle zeigt sich der Ausdehnungskoeffizient erst konstant, dann wächst er bis zu einem Maximum und nimmt wieder ab, um schliesslich von neuem den für alle Gase gültigen Wert zu erreichen, was gleichzeitig mit dem Eintreten der halben Dampfdichte stattfindet. Im Hervorheben dieser Thatsache liegt keine Erklärung, wohl aber wird eine solche durch Annahme eines Zersetzungsvorganges erzielt.

13. **Phosphorpentachlorid.** Der Abneigung, welche die Gelehrten der Pariser École polytéchnique, Deville an der Spitze, gegen die Anerkennung der Molekularhypothese zeigten, verdanken wir noch eine ganze Reihe ähnlicher experimenteller Diskussionen. Schon 1847 hatte Cahours die Dampfdichte des Phosphorpentachlorids abhängig von der Temperatur gefunden, wie die nachstehende Tabelle ausweist.

Temperatur	182°	190°	200°	230°	250°	274°	288°	289°	300°
Dampfdichte	5·078	4·987	4·851	4·302	3·991	3·84	3·67	3·69	3·65

Die theoretisch berechnete Dampfdichte ist für $PCl_5 = 7·22$, für $PCl_3 + Cl_2 = 3·61$. Wanklyn und Robinson fanden bei ihren oben angeführten Diffusionsversuchen, dass dampfförmiges Phosphorpentachlorid Chlor wegdiffundieren liess, so dass die Erklärung der wechselnden Dampfdichte durch die Annahme einer teilweisen Zersetzung in Phosphorchlorür

und freies Chlor sehr nahe lag. Für das Statthaben der Zersetzung brachte Deville selbst noch einen Beweis bei, indem er konstatierte, dass der Dampf des Phosphorpentachlorids bei steigender Temperatur immer mehr die gelbgrüne Farbe des Chlors zeigte, einem zunehmenden Gehalt an freiem Chlor entsprechend, und Würtz seinerseits stellte fest,[1]) dass Phosphorpentachlorid, welches bei verhältnismässig niedriger Temperatur im Dampfe von Trichlorid vergast war, nahezu die theoretische Dichte zeigte. Die Methode bestand in der gleichzeitigen Verdampfung von willkürlichen Mengen von Tri- und Pentachlorid in einem Glasballon, der in einem durchsichtigen Bade erwärmt wurde. Nachdem alles feste Pentachlorid verschwunden war, wurde der Ballon geschlossen und gewogen. Hieraus ergab sich das Gesamtgewicht der Dämpfe und das spezifische Gewicht des Gemenges. Indem noch der Ballon unter Wasser geöffnet und die Chlormenge bestimmt war, konnte man durch eine leichte Rechnung das Verhältnis von Tri- und Pentachlorid im Dampfe, und mit Hülfe der bekannten Dampfdichte des Trichlorids die des Pentachlorids bestimmen. Die erhaltenen Zahlen waren etwas wechselnd; sie betrugen 7·25, 7·38, 7·74, 7·06, 7·03, 8·30, 6·88, 7·16, 7·44, 6·80, 7·00, 6·68, Mittel 7·22.

Der Formel PCl_5 entspricht eine Dampfdichte von 7·217, und die erhaltenen Zahlen weisen thatsächlich auf diesen Grenzwert hin.

14. Gegen die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungen wurden von Troost und Hautefeuille Einwendungen erhoben, die zum Teil wohlbegründet waren. Sie wiesen darauf hin, dass die Berechnung des spezifischen Gewichts der Bestandteile von Gasgemengen aus dem beobachteten mittleren nur dann genaue Resultate geben kann, wenn die fraglichen Gase dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetze genau folgten, was im vorliegenden Falle bestimmt nicht stattfindet, und zeigten an einigen Beispielen, dass beim Chlorsilicium, Chlorkohlenstoff und Phosphorchlorür Abweichungen vom Boyleschen Gesetze eintreten, die bis 2 % betragen, und dass der Ausdehnungskoeffizient von 0·00367 auf 0·00489 steigen kann. Beide Ursachen vergrössern aber bei der Berechnung die Dichte des Pentachlorids, und zwar in um so höherem Masse, als der Anteil desselben im Dampfgemenge kleiner ist, wie denn auch Würtz um so grössere Werte gefunden hat, je geringer die Partialspannung des Pentachlorids war.

Alle diese Erwägungen beweisen indessen in letzter Instanz nur, dass auch im Dampfe des Trichlorids das Phosphorpentachlorid nicht ganz unzersetzt flüchtig ist. Eine endgültige Entscheidung über die wesentliche

---

[1]) C. rend. 76, 601—610. 1873.

Frage, ob die veränderliche Dichte des fraglichen Dampfes durch eine teilweise Zersetzung in Chlorür und freies Chlor verursacht wird, oder nicht, würde durch eine quantitative Bestimmung des Zersetzungsgrades für verschiedene Temperaturen bei gleichzeitiger Bestimmung der Dampfdichte erzielt werden; als Mittel dazu scheint die quantitative Ausbildung des Devilleschen Versuches, über die Farbe des Chloriddampfes, vielleicht mit Anwendung des Spektralapparates, Erfolg zu verheissen.

15. **Chloralhydrat.** Unter den weiteren, über ähnliche Probleme geführten Diskussionen mag noch die über das Chloralhydrat $CCl_3.COH + H_2O$ erwähnt werden. Die Dampfdichte dieses Körpers entspricht der eines Gemenges von $CCl_3.COH$ und Wasser; demgemäss nahm man an, dass ein Zerfall in diese beiden Komponenten bei der Dampfbildung stattfindet. Troost stellte dies in Abrede; ein Dampf, welcher Chloral und Wasser neben einander enthält, muss die Eigenschaften eines feuchten Gases zeigen, ein solcher, in dem das Wasser chemisch gebunden ist, die eines trockenen: somit muss ein krystallwasserhaltiges Salz im ersten Falle keine Zunahme der Dampfspannung bewirken, da im feuchten Raume das Krystallwasser nicht entweicht, wohl aber im anderen Falle. Das benutzte Salz war Kaliumoxalat $C_2O_4K_2 + H_2O$; nach Einführung desselben in den Dampf des Chloralhydrats beobachtete Troost eine Zunahme der Spannung und schloss daher, dass das Gas trocken sei. Würtz[1]) wandte sich gegen die Richtigkeit des Versuchs, da das krystallisierte Salz Mutterlauge einschliesst, welche die Vermehrung der Dampfspannung bewirkt; eine gleiche lässt sich auch bei Verwendung desselben, ungetrockneten Salzes in einem Gemenge von Luft und Wasserdampf (gleiche Volume) beobachten, während die Zunahme der Spannung in trockener Luft weit beträchtlicher ausfällt. Trocknet man dagegen das Salz sorgfältig, so vermehrt es die Dampfspannung des Chloralhydratdampfes nicht. Troost suchte nun auf umgekehrtem Wege seine These zu halten; er brachte wasserfreies Kaliumoxalat in den fraglichen Dampf; enthielt derselbe Wasser, so musste letzteres absorbiert werden und die Spannung musste geringer werden, anderenfalls blieb letztere unverändert. Troost giebt an, das letztere beobachtet zu haben. Auch diesen Versuchen stellt Würtz seinerseits entsprechende entgegen, welche gerade das Gegenteil ergaben; sorgfältig (und namentlich vollständig) entwässertes Kaliumoxalat verminderte in gleicher Weise die Spannung von Chloralhydratdampf wie die eines Gemenges gleicher Volume Luft und Wasserdampf; freilich tritt die Wirkung nur sehr langsam ein.

---

[1]) Die Litteratur vgl. C. rend. von 1878 und 1879.

Während hier zwei bewährte Forscher widersprechende Resultate bei analogen Versuchen erhielten, wurden von anderer Seite Beobachtungen beigebracht, welche durchaus für die Zersetzung des Chloralhydratdampfes sprachen. Wiedemann und Schultze ermittelten,[1]) dass durch Diffusion eine Trennung in Wasserdampf und Chloral bewirkt werden könne, Naumann zeigte,[2]) dass bei der Destillation des Chloralhydrats ein wasserärmeres Destillat und ein wasserreicherer Rückstand erhalten wird, Moitessier und Engel fanden, dass bei der Siedetemperatur des Chloralhydrats die Dampfspannung erheblich grösser ist, als dem Druck der Luft entspricht (etwa 81·4 cm statt 76).

Troost versuchte zwar, alle diese Einwände zu entkräften, jedoch ohne guten Erfolg. Gegen die Diffusionsversuche machte er geltend, dass auch Spuren von Zerfall durch genügend lange Diffusion zu merklichen Unterschieden der Zusammensetzung führen könne; in diesem Falle ist das aber ohne Belang, da die Dauer der Diffusion eine sehr kurze war. Gegen Moitessier und Engel wird bemerkt, dass die Siedepunkte nach der Siedemethode immer höher ausfallen, als nach der Messung der Dampfspannung; ein Beispiel für eine grosse Differenz wie die beobachtete von 7 cm kann Troost freilich nicht anführen; sie entspricht einer Temperaturdifferenz von etwa drei Graden.

Ähnliche Diskussionen haben noch über eine ganze Reihe anderer Körper stattgefunden, über Schwefelammonium, Quecksilberchlorür, Pyrosulfurylchlorid u. s. w. In allen diesen Fällen, die häufig mit grossen experimentellen Scharfsinn behandelt wurden, ist aber der Nachweis geführt worden, dass ein Zerfall eingetreten war, indem Zersetzungsprodukte isoliert werden konnten. Dagegen fehlt es bis jetzt gänzlich an einer allgemeinen Methode um die so sehr erwünschten Quantitätsbestimmungen unabhängig von der Dichte ausführen zu können; den Gegnern der Avogadroschen Hypothese bleibt daher immer der Einwand offen, dass die nachgewiesene Zersetzung nur einen minimalen Teil des Stoffes getroffen habe und dass die beobachtete anormale Dichte dem unzersetzten Dampfe zukomme.

Was aber mit grossem Gewicht zu Gunsten der Hypothese in die Wagschale fällt, ist, dass die gefundenen anormalen Dichten, soweit sie nicht mit der Temperatur veränderlich sind, stets gerade dem Mittelwert der Dichten der Zersetzungsprodukte gleich sind. Weshalb die Dampfdichte des Salmiaks $^1/_2$, die des Ammoniumcarbamats $^1/_3$ der theoretischen ist, erklärt die Molekularhypothese durch die Formelgleichungen $NH_4Cl =$

[1]) Wied. Ann. 6, 293. 1829. [2]) B. B. 12, 738. 1879.

$NH_3 + HCl$ und $CO(NH_2)O.NH_4 = CO_2 + 2NH_3$; die gegenteilige Ansicht muss diese und zahlreiche andere Thatsachen ohne Zusammenhang und Erklärung lassen.

Drittes Kapitel. Die kinetische Theorie der Gase.[1]

1. **Die kinetische Gastheorie.** Ebenso, wie mit Hülfe der Hypothese von der atomistischen Konstitution der Körper die stöchiometrischen Grundgesetze über die Massenverhältnisse, nach welchen sich die Stoffe zu chemischen Verbindungen vereinigen, in sehr prägnanter Weise erklärt und veranschaulicht werden können, lassen sich durch weitere Ausarbeitung dieser Hypothese auch die in den vorhergehenden Paragraphen erörterten Volumgesetze der Gase ableiten. Derartige Betrachtungen sind schon seit langer Zeit angestellt worden, ohne besondere Beachtung zu finden; es lässt sich eine ganze Reihe von Forschern seit Daniel Bernoulli 1738 nennen, die alle ähnliche Ideen geäussert haben, so Herapath 1821, Joule 1851. Aber erst Krönig 1856 und Clausius 1857 brachten dieselben zur Geltung, und namentlich der letztere entwickelte sie in so vielseitiger und vollständiger Weise, dass sie gegenwärtig unter dem Namen der kinetischen Gastheorie ein ausgedehntes und mit grosser Vorliebe bearbeitetes Gebiet der Physik bilden.

2. **Der Druck.** Der Ausgangspunkt der kinetischen Gastheorie ist eine bestimmte Anschauung über die Ursache des Druckes, den die Gase auf die Wände der Gefässe ausüben, in denen sie eingeschlossen sind. Man hat früher versucht, den Druck durch die Annahme abstossender Kräfte zu erklären, welche die Teilchen der Gase auf einander ausüben. Diese Anschauung steht indessen mit einer Thatsache in Widerspruch. Es ist ein durch eine unbegrenzte Zahl von Beobachtungen erhärtetes Gesetz, dass wenn Kräfte irgend welcher Art Verschiebungen ihrer Angriffspunkte im Sinne ihrer Richtung erfahren, ohne dass dabei Arbeit geleistet wird, eine entsprechende Wärmemenge auftritt. Daher müsste ein Gas, wenn es sich ohne Arbeit zu leisten ausdehnt, wärmer werden, als es vorher war. Nun haben Joule und Thomson gerade das Gegenteil beobachtet: die Gase erfahren bei der freien Ausdehnung keine Erwärmung, sondern eine, freilich sehr geringe Abkühlung. Somit muss die Annahme abstossender Kräfte zwischen den Teilchen der Gase fallen gelassen werden.

[1]) Bei der Ausarbeitung dieses Kapitels wurde vielfach benutzt: O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877.



3. **Deduktion des Gesetzes von Boyle.** Die erwähnte, von Bernoulli ausgehende Hypothese besteht nun darin, dass man die kleinsten Teilchen der Gase mit lebhaften geradlinigen Bewegungen ausgestattet denkt, welche nach allen Richtungen durch den Raum stattfinden und zu mannigfaltigen Stössen der Gasteilchen sowohl auf einander, wie namentlich gegen die Wände führen. Der Druck, den die Gase ausüben, rührt von diesen Stössen her und nicht von irgend welchen, den Gasteilchen innewohnenden Kräften. Wir haben nun auf Grundlage dieser Fundamentalanschauung die einzelnen Gesetze abzuleiten. Was zunächst die Abhängigkeit des Drucks vom Volumen betrifft, so ist schon von Bernoulli ausgeführt worden, dass diese dem Boyleschen Gesetze entspreche. Sei die Masse eines Gasteilchens, das wir Molekel nennen wollen, $= m$ und seine Geschwindigkeit c, so wird es bei jedem Stosse auf die Wand eine Wirkung ausüben, die der doppelten Bewegungsgrösse, $2mc$, gleich ist, da einerseits das Teilchen die Geschwindigkeit c abgiebt, andererseits aber, wenn wir uns die Wand als vollkommen elastisch vorstellen,[1]) die numerisch gleiche, entgegengesetzt gerichtete Geschwindigkeit wieder empfängt. Man hat die Bewegungsgrösse, und nicht etwa die lebendige Kraft in Rechnung zu bringen, weil bei dem ganzen Vorgang keine Arbeit geleistet, sondern nur ein Druck ausgeübt wird.

Denken wir uns nun der Einfachheit wegen einen kubischen Raum mit solchen Molekeln erfüllt. Die Seite des Würfels sei 1, die Zahl der Molekeln n. Um den Druck zu bestimmen, welchen die Molekeln auf die Wände ausüben, haben wir die Wirkung sämtlicher Molekeln in der Zeiteinheit zu berechnen, indem wir die auf jeden Stoss entfallende Wirkung mit der Zahl der Stösse, welche eine Molekel in der Zeiteinheit ausführt, sowie mit der Zahl der Molekeln selbst multiplizieren.

Nun finden die Bewegungen nach allen Richtungen statt, und der kleinste Teil derselben erfolgt senkrecht auf die Wände. Wir benutzen hier einen Satz der Mechanik, nach welchem jede beliebige Geschwindigkeit sich zerlegen lässt in drei auf einander senkrechte Komponenten, die die anstossenden Seiten eines Parallepipedons bilden, dessen Diagonale die Geschwindigkeit selbst ist. Ist c die Geschwindigkeit, und sind $u v w$ die Komponenten, die wir parallel den Würfelkanten annehmen, so gilt allgemein $u^2 + v^2 + w^2 = c^2$, wo u, v und w je nach der Richtung von c alle möglichen Werte zwischen 0 und c annehmen können.

Betrachten wir nun irgend eine Molekel, die sich in irgend einer Richtung bewegt, so führt zunächst die Geschwindigkeitskomponente u zu

[1]) Die Begründung dafür folgt weiter unten.



dem Druckwerte $2mu\frac{u}{l}$, wo $2mu$ die übertragene Bewegungsgrösse, und $\frac{u}{l}$ die Anzahl der Stösse in der Zeiteinheit darstellt, denn diese ist proportional der Geschwindigkeit u und umgekehrt proportional der zwischen je zwei Stössen zurückzulegenden Strecke, die gleich der Länge der Würfelkante zu setzen ist. Die Wirkung einer Molekel auf zwei parallele Würfelseiten beträgt somit $2\frac{mu^2}{l}$, die auf die beiden anderen Paare $2\frac{mv^2}{l}$ und $2\frac{mw^2}{l}$, die gesamte Wirkung einer Molekel somit $\frac{2m}{l}(u^2+v^2+w^2)=\frac{2m}{l}c^2$. Sämtliche u Molekeln haben, da wir ihre Geschwindigkeiten c als gleich angenommen haben, zusammen die Wirkung $\frac{2mnc^2}{l}$, welche über die ganze Oberfläche des Würfels geht; da Druckgrössen für die Flächeneinheit ausgewertet zu werden pflegen, haben wir den Ausdruck noch mit der Oberfläche des Würfels, $6l^2$, zu dividieren, um den Druck p pro Flächeneinheit zu bekommen. Es folgt $p=\frac{mnc^2}{3l^3}$, oder da l^3 gleich dem Volumen des Würfels ist, das wir mit v bezeichnen wollen

$$p=\frac{mnc^2}{3v} \quad \text{oder} \quad pv=\tfrac{1}{3}mnc^2.$$

Das ist aber das Boylesche Gesetz, denn in dem Ausdruck rechts stehen lauter konstante Werte; dass das Produkt von Druck und Volum konstant ist, ist nur ein anderer Ausdruck dafür, dass Druck und Volum umgekehrt proportional sind.

4. Ehe wir weiter gehen, haben wir den für ein würfelförmiges Gefäss gefundenen Satz zu erweitern auf Gefässe von beliebiger Form, sodann aber die Berechtigung, Gefässwände, sowie die Molekeln als absolut elastisch anzusehen, einer Prüfung zu unterwerfen.

Denken wir uns zwei gleich grosse Würfel mit je einer Fläche aneinander stossend, und beide mit demselben Gase unter gleichem Druck gefüllt. Denn würde die gemeinsame Wand beider Würfel beiderseits gleich stark gedrückt, sie würde, wenn sie beweglich wäre, nach keiner Seite fortschreiten. Dasselbe gilt für jeden Teil der Trennungsfläche; man kann sie daher ganz wegdenken, ohne dass das Gesamtresultat ein anderes wird. Dasselbe gilt für jeden anderen Würfel; da kein Hindernis besteht, sich den einzelnen Würfel so klein zu denken, als man will, so

kann man jede gegebene Form als aus aneinandergrenzenden Würfeln bestehend denken. Der Satz, dass Druck und Volum umgekehrt proportional sind, gilt somit für Gefässe von allen beliebigen Formen.

5. Die zweite Frage, ob man berechtigt sei, sich sowohl die Gefässwände, als auch die Molekeln selbst vollkommen elastisch zu denken, ist bejahend zu beantworten. Unvollkommen elastisch nennt man solche Körper, welche beim Stoss einen Teil ihrer lebendigen Kraft einbüssen. Fragt man, wo derselbe bleibt, so ist die Antwort: er ist in Wärme verwandelt worden. Nun werden wir weiter unten sehen, dass wir in der kinetischen Gastheorie gar keine andere Vorstellung über das Wesen der Wärme haben, als die einer Bewegung der Molekeln. Während es also bei grösseren Massen, welche Aggregate von Molekeln sind, gar keine Schwierigkeit macht, sich lebendige Kraft der Massenbewegung in lebendige Kraft der Bewegung der Teilchen übergehend zu denken, lässt sich, im Falle Molekeln auf einander stossen, gar nicht absehen, in was sich ihre lebendige Kraft verwandeln sollte. Man könnte hier noch zunächst an die Atome denken, aus denen die Molekel besteht, doch hat Clausius bewiesen, dass die lebendige Kraft der Molekularbewegung zu der der Atombewegung in einem konstanten Verhältnis steht. So wandelt sich der Zweifel, ob wir uns die Molekeln vollkommen elastisch denken dürfen, in die Erkenntnis, dass wir sie uns gar nicht unvollkommen elastisch denken können. —

6. **Deduktion des Ausdehnungsgesetzes.** Ehe wir nun auf die Entwickelung des Gay-Lussacschen Ausdehnungsgesetzes übergehen, haben wir uns noch mit einer Anschauungsform über die Natur der Wärme bekannt zu machen, die eine wesentliche Grundlage der kinetischen Gastheorie bildet und die später ihre eingehende Begründung finden soll. Nach derselben ist die Wärme ein Bewegungszustand der materiellen Molekeln und die Temperatur eines Körpers wird durch die lebendige Kraft oder kinetische Energie der bewegten Molekeln bestimmt. Da bei Gasen auch der Druck vom Bewegungszustande der Molekeln abhängt, so weist die Hypothese hier auf eine enge Beziehung zwischen Druck und Temperatur hin.

Wenn die Temperatur durch die kinetische Energie der Molekularbewegung bestimmt wird, so liegt die Schlussfolgerung nahe, dass Gleichheit der Temperatur Gleichheit der kinetischen Energie der auf einander treffenden Molekeln voraussetzt. Für den Fall, dass zwei Gase sich im Temperaturgleichgewicht befinden, ist dieser Satz von Maxwell und Boltzmann theoretisch aus den Voraussetzungen der kinetischen Gastheorie abgeleitet worden; er ist also ein Postulat der letzteren. Denken wir uns

die beiden Gase auf eine andere Temperatur gebracht, so wird die kinetische Energie der Molekeln bei beiden Gasen um die gleiche Grösse sich geändert haben und es wird allgemein, wenn c_1 und c_2 die Geschwindigkeiten der Molekeln des ersten Gases bei den Temperaturen t_1 und t_2 sind, und c'_1 und c'_2 die Geschwindigkeiten des zweiten Gases bei denselben Temperaturen

$$\frac{m}{2} c_1^2 = \frac{m'}{2} c'^2_1 \text{ und } \frac{m}{2} c_2^2 = \frac{m'}{2} c'^2_2$$

und daher

$$\frac{m}{2} c_1^2 : \frac{m}{2} c_2^2 = \frac{m'}{2} c'^2_1 : \frac{m'}{2} c'^2_2$$

d. h. das Verhältnis der kinetischen Energie der Molekeln verschiedener Gase ist bei übereinstimmenden Temperaturen dasselbe.

Erinnern wir uns nun der Formel $pv = \frac{1}{3} nmc^2$ und wenden sie auf zwei verschiedene Gase bei zwei übereinstimmenden Temperaturen an, so werden die Werte p, v und c von der Temperatur, und p, v, n, m, c von der Natur des Gases abhängen. Schreiben wir die Gleichung um in $\frac{mc^2}{2} = \frac{3pv}{2n}$ und führen die entsprechenden Werte in obige Proportion ein, so kommt:

$$\frac{3}{2} \frac{p_1 v_1}{n} : \frac{3}{2} \frac{p_2 v_2}{n} = \frac{3}{2} \frac{p'_1 v'_1}{n'} : \frac{3}{2} \frac{p'_2 v'_2}{n'}$$

oder vereinfacht:

$$\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} = \frac{p'_1 v'_1}{p'_2 v'_2}$$

d. h. bei gleichen Temperaturänderungen stehen die Änderungen des Produkts von Druck und Volum bei allen Gasen in demselben Verhältnis. Dies ist aber die allgemeinste Form des Gay-Lussacschen Ausdehnungsgesetzes; lassen wir etwa den Druck p während der Temperaturänderung konstant, so ist $p_1 = p_2$, $p'_1 = p'_2$ und es folgt die gebräuchliche Form desselben: alle Gase erleiden durch gleiche Temperaturänderungen gleiche verhältnismässige Änderungen des Volums.

7. **Der Satz von Avogadro.** Somit erscheint auch das von Gay-Lussac empirisch gefundene Gesetz der gleichen Ausdehnung der Gase als eine Konsequenz der kinetischen Gastheorie, und letztere bewährt sich auch dieser Thatsache gegenüber als ausreichend. Wir können noch eine dritte Konsequenz aus derselben ableiten, welche uns über das gleichfalls von Gay-Lussac gefundene Volumgesetz der chemischen Verbindungen gasförmiger Körper Rechenschaft giebt. Betrachten wir nämlich zwei



Gase von gleichem Druck und gleicher Temperatur, so muss, damit Temperaturgleichheit besteht, die lebendige Kraft der Molekeln der beiden Gase gleich sein, also

$$\frac{m}{2} c^2 = \frac{m'}{2} c'^2$$

Nehmen wir dazu an, dass ausserdem die Volume der beiden Gase gleichfalls gleich seien, so ist auch für beide Gase $pv = p'v'$ und nach der obigen Formel

$$\frac{2}{3} n \cdot \frac{m}{2} c^2 = \frac{2}{3} n' \frac{m'}{2} \cdot c'^2$$

Dies mit obiger Gleichung vereinigt, ergiebt:

$$n = n'$$

d. h. bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Räume verschiedener Gase gleich viel Molekeln. Da nun die Molekeln aus Atomen in kleinen ganzen Zahlen zusammengesetzt sind, und für die bei der chemischen Einwirkung neu entstehenden Molekeln dasselbe gilt, so folgt, dass die Quantitäten Gas, welche in chemische Wechselwirkung treten, in einfachen rationalen Raumverhältnissen stehen müssen, wie es in der That das Gesetz von Gay-Lussac besagt. Letzteres ist also im Lichte der kinetischen Gastheorie eine Konsequenz des Satzes von Avogadro, welcher seinerseits unmittelbar aus der sehr wahrscheinlichen Hypothese über die Natur des Gaszustandes und aus der Erkenntnis der Natur der Wärme gefolgert worden war. Im vorigen Kapitel waren wir dazu gelangt, denselben Satz auf Grundlage rein chemischer Erscheinungen als den anschaulichsten Ausdruck der Thatsachen aufzustellen; es ist natürlich, dass die Wahrscheinlichkeit, das Richtige getroffen zu haben, in demselben Masse zunimmt, je mehr und je verschiedenere Thatsachen durch die Anschauungsweise in Zusammenhang gebracht und erklärt werden.

8. **Die Geschwindigkeit der Molekeln.** Da die Masse einer gegebenen Gasquantität, sowie der Druck, den sie ausübt, bestimmt werden kann, so lässt sich aus der oben gefundenen Gleichung $pv = \frac{1}{3} m \cdot n \cdot c^2$ durch die Substitution der bekannten Grössen die Geschwindigkeit c der Molekeln berechnen. Für den Sauerstoff ist oben (S. 131) das spezifische Volum $= 699 \cdot 4$ gefunden worden, d. h. 1 g Sauerstoff nimmt bei 76 cm Barometerstand in Paris den Raum von 699·4 cbcm ein. Setzen wir diese Daten ein, wobei der Druck p natürlich in absoluten Einheiten gegeben werden muss (vergl. S. 132) und das Produkt aus der Masse der Einzelmolekel und ihrer Anzahl, mn, die Masse des Gases $= 1$ wird, so haben wir:

$$p = 1013000,\ m \cdot n = 1,\ v = 699 \cdot 4$$
$$c = \sqrt{3 \times 1013000 \times 699 \cdot 4} = 46103.$$

Die Geschwindigkeit der Sauerstoffmolekeln beträgt also bei 0° 46103 cm, fast ½ Kilometer in der Sekunde.

Im allgemeinen ist die Geschwindigkeit $c = \sqrt{\frac{3pv}{m \cdot n}}$, oder da $\frac{m \cdot n}{v}$, die Masse des Gases, dividiert durch sein Volum, gleich dem spezifischen Gewicht d in Bezug auf Wasser ist, $c = \sqrt{\frac{3p}{d}}$; die Geschwindigkeit der Molekularbewegung ist also umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem spezifischen Gewicht. Auch diese Folgerung aus der Gastheorie war bestätigt, noch ehe sie gezogen war. Für die Geschwindigkeit, mit welcher die verschiedenen Gase durch eine enge Öffnung in dünner Wand ausströmen, hatte Graham ebendasselbe Gesetz empirisch gefunden.[1]) Folgende Tabelle[2]) stellt diese Beziehung dar:

		Ausströmungszeit	
	$\sqrt{d}$	durch eine ausgezogene Glasröhre	durch eine durchbohrte Messingplatte
Luft	1	1	—
Wasserstoff	0·263	0·277	—
Sauerstoff	1·051	1·053	1·056
Sticktoff	0·986	0·984	0·988
Kohlenoxyd	0·984	0·987	—
Grubengas	0·745	0·956	0·753
Äthylen	0·985	—	0·987
Kohlensäure	1·237	1·218	1·209
Stickoxydul	1·237	1·199	—

Insofern, als man sich die Ausströmung eines Gases unter den oben angegebenen Bedingungen als wesentlich bedingt durch die den einzelnen Molekeln zukommende Geschwindigkeit denken kann, ist jenes Gesetz von Graham eine willkommene Bestätigung der Theorie.

Auch für die Ausströmung in einen bereits mit demselben oder einem anderen Gase gefüllten Raum gilt ein gleiches Gesetz, welches Bunsen zur Konstruktion seines S. 58 erwähnten Apparates benutzt hat. Nachstehende Versuche Bunsens zeigen die Anwendbarkeit der Methode:

	Quadrat der Geschw.	Dichte
Luft	1·000	1·000
Kohlensäure	1·535	1·520
Sauerstoff	1·118	1·106
Knallgas	0·414	0·415
Wasserstoff	0·079	0·069

[1]) Phil. Mag. 2, 175. 1833. [2]) Entnommen O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, Breslau 1877.



8. **Der Satz von Maxwell.** Die oben bestimmten Geschwindigkeiten der Gasmolekeln haben nicht den Sinn, dass sie jeder Molekel eines gegebenen Gases zukommen, sondern den, dass, wenn jede Molekel eine solche Geschwindigkeit hätte, die gesamte lebendige Kraft der fortschreitenden Molekularbewegung gleich der wirklich vorhandenen wäre. Denn bei den beständig wiederkehrenden Wechselwirkungen und Stössen im Inneren einer Gasmasse ist es unmöglich, dass alle Teilchen gleiche Geschwindigkeit besitzen und bewahren; es werden sowohl grössere, wie auch geringere Geschwindigkeiten vorkommen, die freilich um so seltener sein werden, je weiter sie sich vom Mittelwert entfernen. Der strenge Ausdruck ist von Maxwell gefunden worden; bezeichnet x eine Geschwindigkeit, bezogen auf die wahrscheinlichste Geschwindigkeit = 1, so ist die Wahrscheinlichkeit y, mit welcher sie vorhanden ist, gegeben durch den Ausdruck

$$y = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot x^{2e - x^2}$$

Mit anderen Worten: y ist der Bruchteil der gesamten Molekelzahl, für welche die Geschwindigkeit x am wahrscheinlichsten ist.

Es muss hervorgehoben werden, dass der durch die Gleichung dargestellte Zustand eines Gases nicht ein stets vorhandener, sondern der wahrscheinlichste ist, um welchen die wirkliche Zustände beständig schwanken, zu dem sie aber immer wieder zurückkehren. Für jede weitere Untersuchung können wir aber den wahrscheinlichsten Zustand als am nächsten der Wirklichkeit entsprechend annehmen.

Die eben entwickelte Anschauung über den Zustand einer ruhenden Gasmasse die mutatis mutandis auch für Flüssigkeiten gilt, ist für die Chemie von grosser Bedeutung, da sie über eine Reihe von Erscheinungen der chemischen Verwandtschaft, die bislang dunkel waren, genügende Rechenschaft giebt. Wir haben hier wieder einen Fall, wie bei der Hypothese von Avogadro, dass auf zwei ganz verschiedenen Wegen und zur Erklärung ganz verschiedener Erscheinungen, dieselbe theoretische Anschauung aufgefunden wird.

Ein direkter experimenteller Nachweis des Vorhandenseins solcher Unterschiede in der molekularen Geschwindigkeit ist schwerlich ausführbar; wir müssen und können uns damit begnügen, dass dieselben sich aus den zu Grunde gelegten Annahmen mit mechanisch-mathematischer Notwendigkeit ergaben und daher so sicher sind, wie die Annahmen selbst. Der indirekte Beweis liegt, wie erwähnt, in der Erklärung, welche zahlreiche chemische Erscheinungen durch diese Konsequenz der kinetischen Gastheorie gewinnen; die nähere Besprechung derselben gehört in den zweiten Band dieses Werkes.

9. **Molekulare Weglänge.** Bisher ist an die Frage nach der Geschwindigkeit, mit welcher sich die Molekeln bewegen, noch nicht die zweite nach den Strecken, welche sie dabei zurücklegen, geknüpft worden. Die Frage erscheint zunächst von wesentlich physikalischer Bedeutung und daher unserem nächsten Zwecke fernliegend. Indessen ist ihre Beantwortung verknüpft mit einer Reihe von Erkenntnissen, die sich auf die stoffliche Natur der betreffenden Körper beziehen, so dass ihre auszugsweise Behandlung hier wohl am Platze ist.

Überlegen wir nämlich, wovon die Weglänge einer Molekel abhängt, d. h. die Strecke, welche sie, ohne eine andere zu berühren, durchlaufen kann, so sehen wir ein, dass einerseits die Grösse der Zwischenräume zwischen den vorhandenen Molekeln, andererseits aber die räumliche Ausdehnung der letzteren selbst bestimmend sein wird. Wären die Molekeln ausdehnungslose Punkte, so träfe nur unendlich selten eine Berührung ein; haben sie jedoch Ausdehnung, so wächst die Zahl der möglichen Berührungen in demselben Verhältnis, wie der Querschnitt der Molekeln. Über letzteren Begriff sei hier nur soviel bemerkt, dass bei unserer Unkenntnis über die Beschaffenheit der Atome und Molekeln der Raum einer solchen als derjenige Raum verstanden werden soll, in welchen eine andere Molekel nicht eindringen kann. Wie die ponderable Materie in diesem Raum verteilt ist, muss einstweilen dahingestellt bleiben.[1]) Denkt man sich der Einfachheit wegen den Raum der Molekeln kugelförmig, so werden die Schwerpunkte zweier sich berührender Molekeln um den doppelten Radius dieser Kugel entfernt sein und in eine mit diesem doppelten Radius um den Schwerpunkt der einen Molekel beschriebene Kugel kann der Schwerpunkt der anderen nicht eindringen. Diesen zweiten Raum, der 8mal grösser ist, als der erstbesprochene, nennt Clausius die Wirkungssphäre der Molekeln. Bezeichnet man mit λ den mittleren Abstand der Molekeln oder die Seite des als Würfel gedachten Raumes, welcher nur eine Molekel enthält, und mit ζ den Radius der Wirkungssphäre (den doppelten Radius des Molekulardurchmessers), so ist, nach der oben gegebenen Überlegung die Weglänge proportional dem Raum λ^3, welcher auf jede Molekel entfällt, und umgekehrt proportional dem Querschnitt ζ^2,

[1]) Nach den Versuchen von Kundt und Warburg ist das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen beim einatomigen Quecksilberdampf 1·67, woraus der Schluss gezogen werden muss, dass in demselben die gesamte Energie als solche der geradlinigen Fortschreitung enthalten ist. Daraus scheint aber mit Notwendigkeit zu folgen, dass die räumliche Ausdehnung der ponderablen Materie der Atome unendlich klein ist, indem sonst ein Bruchteil der gesamten Energie in Form von Rotationsbewegung vorhanden sein müsste.



welchen die Molekel besitzt und innerhalb dessen Berührung stattfindet. Wir haben also die mittlere Weglänge L

$$L = C \cdot \frac{\lambda^3}{\zeta^2}.$$

Die Konstante C ist nicht auf elementarem Wege zu bestimmen, da sie von der Verteilung der Geschwindigkeiten nach dem Gesetz von Maxwell abhängt. O. E. Meyer berechnet ihren Wert auf $C = \frac{1}{\pi\sqrt{2}}$ so dass die Weglänge $L = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \cdot \frac{\lambda^3}{\zeta^2}$ betragen würde, indessen hat van der Waals gezeigt, dass hiervon noch eine Grösse abgezogen werden muss, die von dem Molekularvolum abhängt, so dass die wahre Weglänge l zu der oben berechneten in dem Verhältnis steht:

$$\frac{l}{L} = \frac{v - 4b}{v},$$

wo v das Volum des Gases und b das der Molekeln ist.

10. **Gasreibung.** In der erhaltenen Formel für die Weglänge sind zwei Unbekannte, die sich auf die Eigenschaft der Molekeln beziehen, enthalten: erstens der Raum, welcher eine Molekel beherbergt und zweitens die Wirkungssphäre desselben. Es ist daher ersichtlich, dass wenn eine Bestimmung der Weglänge gelingt, ein Schritt zur Erkenntnis der Zahl und Grösse der Molekeln gemacht worden ist. Nun lässt sich wirklich, und sogar auf mehreren Wegen, die Weglänge ermitteln. Zunächst durch die innere Reibung der Gase. Eine Gasmasse, welche sich in einem gleichartigen ruhenden Gase bewegt, erleidet einen Widerstand, der ihre Geschwindigkeit vermindert; im allgemeinen wirken angrenzende Gasmengen, die verschiedene Geschwindigkeit besitzen, derart auf einander ein, dass letztere sich ausgleichen. Der Grund dazu lässt sich aus der kinetischen Gastheorie leicht einsehen, da an der Grenzfläche beständig Molekeln der geschwinderen Gasmasse in die langsamer bewegte übertreten werden und umgekehrt; die ersteren teilen der langsameren Masse Geschwindigkeit mit, die letzteren verzögern dagegen die Bewegung der geschwinderen, da ein Teil der Bewegungsgrösse auf sie übergehen muss. Diese Überlegung zeigt gleichzeitig, welchen Einfluss die molekulare Weglänge auf diese Erscheinung hat: je grösser die Weglänge ist, um so schneller findet die Übertragung statt und um so grösser wird die innere Reibung. Ferner hängt die übertragene Bewegungsgrösse noch ab von der Masse jeder Molekel oder von der Gasdichte und endlich von der Geschwindigkeit, mit welcher die Molekeln sich bewegen. Indem ich bezüglich der genaueren Ableitung auf die oben citierten Werte verweise, gebe

ich das Resultat derselben, dass der Reibungskoeffizient η ausgedrückt wird durch
$$\eta = \tfrac{1}{3} \cdot d \cdot L \cdot c$$
wo d die Gasdichte, L die Weglänge und c die Geschwindigkeit der Molekel ist. Der Reibungskoeffizient selbst bedeutet die Arbeit, welche erforderlich ist, um im Gase zwei Flächen von der Grösse Eins in der Entfernung Eins mit der Geschwindigkeit Eins an einander vorbeizuführen.

Nun lässt sich der Reibungskoeffizient experimentell bestimmen, indem man entweder feste Körper, deren Form ein Rotationskörper ist, um ihre Axe unter dem Einfluss einer passenden Kraft (z. B. Torsion) Pendelschwingungen ausführen lässt, oder indem man die Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher die Gase kapillare Röhren durchströmen. Beide Methoden führen zu fast vollkommen gleichen Resultaten. Dadurch wird in der letzten Gleichung η in bekannten Einheiten erhalten; rechts ist d und c (vgl. § 8 dieses Kapitels) bekannt, es ergiebt sich also die Weglänge L.

Für die Reibung selbst folgt aus obiger Formel, dass sie, da die Weglänge umgekehrt proportional der Dichte ist, ihrerseits von der Dichte unabhängig ist, indem der Einfluss dieser einmal im direkten, gleichzeitig aber auch im inversen Sinne wirkt und daher sich heraushebt. Dies bemerkenswerte Resultat hat Maxwell, dem wir die fragliche Theorie verdanken, experimentell vollständig bewiesen.

Andere Bestimmungen der Weglänge auf Grundlage der freiwilligen Verbreitung verschiedener Gase in einander oder Diffusion, sowie der Wärmeleitung der Gase können hier nicht ausführlich besprochen werden; das mehrfach citierte Werk von O. E. Meyer giebt hinlängliche Auskunft über sie. Nur so viel sei erwähnt, dass sie zu gleichen Werten der Weglänge führen, wie die Methode der Reibung, und dadurch wiederum eine Bestätigung für die Brauchbarkeit der kinetischen Gastheorie geliefert haben.

11. **Querschnitt der Molekeln.** Die Kenntnis der molekularen Weglänge ermöglicht eine Bestimmung der molekularen Dimensionen. Erinnern wir uns der Formel
$$L = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\lambda^3}{\pi \zeta^2}$$
so ist in derselben noch λ und ζ unbekannt. Für die Grösse λ^3, den Raum, in welchem je eine Molekel enthalten ist, lässt sich aber die Zahl N der Molekeln in der Raumeinheit einführen, indem $\lambda^3 = \frac{1}{N}$ sein muss. Dadurch erhält man die Summe der Querschnitte aller Wirkungssphären $Q' = N \cdot \pi \zeta^2 = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot L}$ und den 4 mal kleineren Querschnitt der kugelförmig gedachten Molekeln



$$Q = \frac{1}{4\sqrt{2} \cdot L}$$

wo nun alle Grössen bekannt sind.

Die so berechnete Grösse Q bedeutet also die Fläche, welche sämtliche Molekeln bedecken könnten, wenn man sie dicht neben einander anordnete. Sie gelten für gleiche Volume; da in solchen die Zahl der Molekeln gleich ist, so geben die Werte gleichzeitig die relativen Querschnitte der einzelnen Molekeln. Ich gebe nach O. E. Meyer (S. 142 u. 207) die Reibungskoeffizienten η, Weglängen L, Querschnitte Q einer Reihe von Gasen nach Versuchen von Graham.

	η	L (Milliontel Millimeter)	Q (Quadratmeter)	V
Wasserstoff H_2	0·000093	18·55	0·95	93
Kohlenoxyd CO	184	9·85	1·80	241
Stickstoff N_2	184	9·86	1·79	240
Stickoxyd NO	186	9·59	1·84	228
Sauerstoff O_2	212	10·59	1·67	216
Chlorwasserstoff HCl	156	7·34	2·41	407
Chlor Cl_2	141	4·74	3·73	720
Wasser H_2O	98	6·94	2·72	201
Schwefelwasserstoff H_2S	130	6·28	2·81	472
Kohlensäure CO_2	160	6·80	2·60	348
Stickoxydul N_2O	160	6·81	2·60	348
Schwefeldioxyd SO_2	138	4·85	3·64	595
Methan CH_4	120	8·48	2·08	319
Ammoniak NH_3	108	7·37	2·40	259
Äthylen C_2H_4	109	5·82	3·04	451
Methyläther C_2H_6O	102	4·22	4·18	652
Chlormethyl CH_3Cl	116	4·59	3·85	632
Cyan C_2N_2	107	4·19	4·22	505
Chloräthyl C_2H_5Cl	105	3·73	4·74	858

12. **Volum der Molekeln.** Erhebt man die Quadratwurzeln aus den Molekularquerschnitten zur dritten Potenz, so erhält man Zahlen, welche dem Inhalt der kugelförmig gedachten Molekeln proportional sind; letztere sind obiger Tabelle unter der Überschrift V beigefügt; sie geben nicht absolute, sondern nur relative Werte der Molekularvolume.

Rechnungen dieser Art sind zuerst von Loschmidt, später fast gleichzeitig von Loth. Meyer und Naumann angestellt worden. L. Meyer[1]) hat die Zahlenwerte, die sich dabei ergaben, speziell zu einem Vergleich mit den Molekularvolumen der Stoffe im flüssigen Zustande benutzt und gefunden, dass angenähert eine Proportionalität zwischen beiden besteht. Andererseits hat O. E. Meyer aus dem Vergleich der Querschnitte und

[1]) L. A. Suppl. 5, 129. 1867.

der Volume der Elementargase mit denen der Verbindungen zu ermitteln gesucht, wie sich die Atome räumlich zu Verbindungen ordnen. Erweist sich nämlich der Querschnitt der Verbindung als Summe der Querschnitte der Elemente, so lässt sich schliessen, dass die Atome in der Verbindung flach neben einander angeordnet sind, stimmt dagegen das Volum der Verbindung mit der Summe der Volume der Elemente überein, so hat man sich die Atome zu kompakten, der Kugelform sich nähernden Aggregaten angeordnet zu denken; gilt endlich ein analoges Gesetz für die Durchmesser, so ist daraus auf eine lineare Anordnung der Atome zu schliessen. Der Regel von den Querschnitten genügt das Ammoniak, der von den Volumen das Methan, der von den Durchmessern endlich der Wasserdampf. O. E. Meyer weist darauf hin, dass diese Resultate mit den Anschauungen der Chemiker über die Molekularstruktur der betreffenden Verbindungen in Übereinstimmung stehen.

Indessen scheint mir doch in dieser Ideenreihe ein Fehler enthalten zu sein, der ihren Wert sehr fraglich macht. Die Querschnitte, welche sich aus den Reibungsbeobachtungen ergeben, sind Mittelwerte aller möglichen Querschnitte, welche das molekulare Gebilde überhaupt besitzt und schon die Benutzung derselben zur Berechnung der relativen Volume ist nur unter der unzulässigen Voraussetzung richtig, dass die Formen der Molekeln geometrisch ähnlich seien. Weiter ist der mittlere Querschnitt einer z. B. aus zwei Kugeln bestehenden Molekel keineswegs gleich der Summe der Querschnitte der Kugeln, sondern kleiner; die Addition der Querschnitte hat somit überhaupt keine anschauliche Bedeutung. Beide Bemerkungen gelten für die molekularen Durchmesser. Man könnte die von Meyer gesuchten Beziehungen strenger berechnen, wenn man die Atome selbst als kugelförmig annähme und ihre Volume, resp. Durchmesser aus den mittleren Molekularquerschnitten unter der Voraussetzung bestimmte, dass die Kugeln sich berühren; indessen sind diese Voraussetzungen so unsicher, resp. geradezu zweifelhaft, dass das zu erzielende Resultat die Mühe nicht lohnt.

13. **Molekularvolume zusammengesetzter Gase.** So sind denn auch die oben erwähnten Rechnungen L. Meyers, welchen er in jüngster Zeit zahlreiche experimentelle Bestimmungen hat folgen lassen, nur erste Annäherungen zur Lösung des Problems, die Molekularvolume der Verbindungen als Funktion der Elementarvolume auszudrücken. Wie in dem folgenden Buche gezeigt werden wird, hat H. Kopp bei flüssigen Verbindungen das Gesetz erkannt, dass die Molekularvolume derselben sich als Summe der Volume ihrer Elemente darstellen lassen. Ein gleiches Gesetz erkannte L. Meyer, wie erwähnt, an den Molekularvolumen, wie sie sich

aus der inneren Reibung nach Grahams Versuchen berechnen lassen. L. Meyer bezieht die relativen Werte der Molekularvolume, wie sie sich aus der Reibung ergeben, auf das Molekularvolum des Schwefeldioxyds im flüssigen Zustande, da für diesen Körper dieselbe am genauesten bekannt war, und erhält so folgenden Vergleich zwischen den aus der Reibung und nach Kopps Regeln (O = 7·8, resp. 12·2, S = 22·6, Cl = 22·8, CN = 28·0, C = 11·0, H = 5·5, N = 2·3) berechneten Volumen.

	Volum aus der Reibung	berechnet I	berechnet II
Sauerstoff	13·8	15·6	15·6
Stickoxyd	15·9	14·5	15·5
Kohlensäure	26·7	31·0	26·6
Salzsäure	24·1	28·3	25·8
Chlor	44·1	45·6	45·6
Schwefeldioxyd	43·9	42·6	42·6
Schwefelwasserstoff	30·0	33·6	28·6
Chlormethyl	48·2	50·3	42·8
Ammoniak	23·6	18·8	16·7
Cyan	55·1	56·0	56·0
Chloräthyl	66·0	72·3	59·8
Methyläther	53·8	62·8	47·8
Luft	15·0	—	15·0
Stickstoff	15·3	4·6	15·3
Kohlenoxyd	15·4	23·2	18·8
Stickoxydul	26·7	16·8	27·5
Methan	19·4	33	23.0
Äthylen	33·6	44	34·0
Wasserstoff	6·0	11	6·0

Vom Stickstoff ab stimmen die aus der Reibung berechneten Werte gar nicht mehr mit den nach Kopp unter I ermittelten. Beim Kohlenoxyd lässt sich eine bessere Übereinstimmung durch Benutzung des kleineren Koppschen Wertes für Sauerstoff erzielen. Kopps Wert für Stickstoff ist sehr unsicher; er gilt nur für Verbindungen vom Ammoniaktypus, L. Meyer setzt statt desselben den aus der Reibung des freien Stickstoffs folgenden 7·7. Ebenso macht sich eine neue Annahme für das Volum des Wasserstoffs nötig; Meyer setzt es gleichfalls so an, wie es aus der Reibung des freien Wasserstoffs folgt, nämlich 3·0. Die unter diesen Voraussetzungen berechneten Molekularvolume findet man in vorstehender Tabelle unter II. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung viel besser.

Auf diesem Standpunkte blieb die Angelegenheit in stöchiometrischer Beziehung. Die Erlangung sicherer Resultate wurde inzwischen in noch weitere Ferne gerückt, als sich bei den Untersuchungen über den Einfluss

der Temperatur auf die Reibung ergab, dass das aus der letzteren berechnete Molekularvolum sich mit steigender Temperatur stark abnehmend verhielt. Die befremdliche Thatsache hat mancherlei Erklärungsversuche hervorgerufen, von denen kaum einer irgend befriedigend ist; da nun das Volum flüssiger Körper mit steigender Temperatur wächst, das Molekularvolum der Gase dagegen abnimmt, und beide in sehr verschiedenem, von der Natur des Stoffes abhängigem Masse, so leuchtet ein, dass die Vergleichung beider Grössen eine sehr prekäre, von der Erledigung mehrerer Vorfragen abhängige ist, zu deren Beantwortung nur eben die ersten Versuche vorliegen.

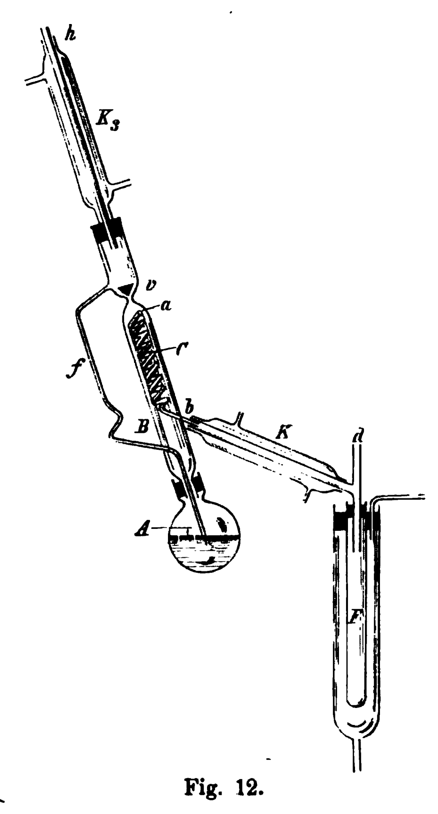


Fig. 12.

14. **Untersuchungen von Loth. Meyer.** Seit 1879 hat L. Meyer in Gemeinschaft mit mehreren Schülern das Problem experimentell in Angriff genommen, und zwar hat er zunächst seine Untersuchungen auf gesättigte Dämpfe gerichtet.[1]) Die beistehende Fig. 12 zeigt den wesentlichsten Teil seines Apparates. In dem Kolben A gelangen die Dämpfe zum Sieden, strömen in die Verlängerung des Halses B, treten dort bei a in die schraubenförmig aufgewundene Capillare C und aus derselben durch das weitere Rohr in den Kühler K, wo sie verdichtet werden; die Flüssigkeit sammelt sich in dem gleichfalls gekühlten Messrohr F. Von d zweigt sich eine Rohrleitung zur Luftpumpe und zum Manometer, welches den Druck bei b angiebt. Bei v ist ein leichtes Ventil angebracht, durch welches die überschüssigen Dämpfe in den Kühler K_3 treten, aus welchem die verdichtete Flüssigkeit durch die Röhre f in den Siedekolben zurückgelangt. Das obere Ende h des Kühlers K_3 kommuniziert mit dem Druckregulator, mittelst dessen sich ein beliebiger konstanter Druck herstellen lässt. Die Transpiration erfolgt somit durch die Capillare C, welche durch den einhüllenden Dampf stets bei der Temperatur des Siedens der Flüssigkeit

[1]) Wied. 7, 497. 1879; ib. 13, 1. 1881.

erhalten wird. Der Druck ist einerseits der im Inneren des Kolbens herrschende und mittelst des Regulators ausgeglichene, andererseits bei b derjenige, welcher durch die Dampfspannung der Flüssigkeit bei der Temperatur der Kühler ausgeübt wird.

Die Abhängigkeit der transpirierenden Menge vom Druck erwies sich als eine ziemlich komplizierte, insofern der am oberen Ende a der Capillare herrschende Druck den grössten, der bei b herrschende dagegen nur einen geringen Einfluss ausübte, dessen Grösse keine einfachen Beziehungen zeigte. Wenn der Druck bei b unter 20 cm war, konnte aber die für Gase gültige Formel gebraucht werden, wonach der Reibungskoeffizient $\eta = \frac{r^4}{l} \cdot \frac{p_o^2 - p_u^2}{p_o} \cdot \frac{\pi t}{16 \cdot V}$ ist; hierbei ist r der Radius, l die Länge der Capillare, p_o und p_u der Druck bei a und bei b, t die Zeit, V das bei p_o gemessene Volum des transpirierten Dampfes.

Als erstes Ergebnis der angestellten Versuche ergab sich eine starke Zunahme der Reibung der Dämpfe mit steigender Temperatur, entsprechend einer Abnahme des Molekularvolums. Für Benzol ergab sich dasselbe (wiederum bezogen auf SO_2) zu 50·1 bei 85°8, zu 68·5 bei 71°0, und nach Versuchen von Puluj zu 127 bei 0°. Bei Gasen hatte wie erwähnt schon früher Stefan das Gleiche gefunden. Dadurch wird zunächst die Frage nach den Temperaturen, bei welchen die Volume verglichen werden sollen, nahe gelegt; Meyer entschied sich, geleitet durch die Analogie zu den eben erwähnten Untersuchungen Kopps, für die Temperaturen gleicher Dampfspannungen, für welche auch Kopps Gesetze gelten. Entscheidend für diese Wahl wird ferner gewesen sein, dass die Versuchsanordnung gerade für diese Temperaturen am handlichsten war.

Die Untersuchung wurde zunächst an einer Reihe von homologen Estern ausgeführt; ihre Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle veranschaulicht:

	H	Methyl	Äthyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
Ameisens.	111	178	156	159	172	160
Essigs.	104 (167)	152	152	160	155	—
Propions.	119	150	158	153	164	158
Butters.	129 (150)	159	160	164	167	155
Isobutters.	121	152	151	153	158	155
Valerians.	135	163	165	167	154	—

Die Zahlen sind Reibungskoeffizienten, mit 10^6 multipliziert. Unter H stehen die Koeffizienten der vorbezeichneten Säuren, bei welchen, wegen der stark veränderlichen Dampfdichte, die sie in der Nähe des Siedepunktes zeigen, eine ziemlich weitgehende Unsicherheit über den wahren Wert vorhanden ist. Die in Klammern beigesetzten Zahlen sind unter

der Voraussetzung berechnet, dass die Dichte während des Transpirationsverlaufs in der Capillare, in welcher der Druck stetig abnimmt, denselben abnormen Wert behalte, wie unter dem Anfangsdruck; sie sind daher zu gross.

Die Werte der Reibungskoeffizienten bewegen sich für die untersuchten Ester alle um 150 bis 167 (nur Methylformiat macht eine auffallende Ausnahme), für die Säuren sind sie etwas kleiner. „Es transpirierte also bei allen Estern bei ihren Siedepunkten nahezu das gleiche Volum Dampf, welches aber, da die Temperaturen verschieden sind, nicht die gleiche Zahl von Molekeln enthält.

Berechnet man aus den Reibungskoeffizienten die Molekularvolume, so erhält man folgende Tabelle:

	Methyl	Äthyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
Ameisens.	30·2 (64)	45·5 (86)	53·6 (108)	55·0 (130)	71·0 (152)
Essigs.	46·4 (86)	56·7 (108)	61·6 (130)	74·0 (152)	—
Propions.	56·4 (108)	64·9 (130)	75·5 (152)	77·4 (174)	91·9 (196)
Butters.	61·0 (130)	68·5 (152)	75·6 (174)	81·0 (196)	100·9 (218)
Isobutters.	65·4 (130)	76·1 (152)	85·4 (174)	89·9 (196)	102·1 (218)
Valerians.	68·2 (152)	76·2 (174)	83·2 (196)	106·4 (218)	—

In den Klammern sind Kopps Werte dazugesetzt; sie sind alle nahezu doppelt so gross, wie die aus der Reibung gefundenen, zeigen also ein anderes Verhältnis, als die Gase, die nahezu gleich grosse Werte ergeben hatten. Für die aus der Reibung berechneten Molekularvolume gelten somit ähnliche Regeln, wie für dieselben im flüssigen Zustande, nur sind die Konstanten andere.

Eine spätere Abhandlung [1]) bringt die Reibungskonstanten der Alkohole, sowie der entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen. Das Gesamtbild der Versuchsergebnisse bleibt dasselbe; homologe Stoffe haben nahezu gleiche Reibungskonstanten und die aus denselben berechneten Molekularvolume folgen angenähert den Koppschen Gesetzen, nur sind sie alle etwa halb so gross. Zur Übersicht sind nachstehend die Reibungskoeffizienten und die Molekularvolume, wie oben, zusammengestellt; die Koppschen Werte befinden sich in Klammern daneben.

	Alkohol		Chlorid		Bromid		Jodid	
Methyl	135	28·1 (40·8)	—	—	—	—	245	39·3 (65·0)
Äthyl	142	35·1 (62·8)	—	—	183	40·8 (77·3)	216	46·6 (87·7)
Propyl	142	44·8 (84·8)	146	47·4 (94·3)	184	48·9 (99·3)	210	54·9 (109·0)
Isopropyl	162	36·0 (84·8)	148	44·9 (94·3)	176	51·2 (99·3)	201	56·9 (109·0)
Butyl	143	53·8 (106·8)	149	55·2 (116·3)	—	—	202	65·0 (131·0)
Isobutyl	144	52·2 (106·8)	150	53·5 (116·3)	179	58·0 (121·3)	204	66·5 (131·0)
Tert. Butyl	160	42·2 (106·8)	140	51·9 (116·3)	—	—	—	—

[1]) Steudel, Wied. 16, 369. 1882.

Weitergehende Schlüsse sind aus dem vorhandenen Material nicht zu ziehen, solange der Einfluss, den die Temperatur auf die Reibung hat, noch nicht in seiner Gesetzmässigkeit erkannt ist. Auch bedarf die Annahme, dass die Temperaturen gleicher Dampfspannung die vergleichbaren sind, noch sehr der Begründung, um so mehr, als später zu besprechende, plausible Theorien zu der Annahme geführt haben, dass nicht die Temperaturen gleichen Dampfdruckes, sondern die gleicher Bruchteile des sogenannten kritischen Druckes die eigentlich vergleichbaren sind. Diese und die früher mitgeteilten Bedenken gestatten nicht, das vorhandene Material eingehender zu verwerten, wohl aber darf mit L. Meyer die Hoffnung ausgesprochen werden, dass bei der engen Beziehung zwischen der Gestalt der Molekel und ihrer Reibung, aus dieser Schlüsse auf jene einst gezogen werden können.

15. **Erklärung der Abweichungen von den Gasgesetzen.** Wir haben oben gesehen, dass die Gasgesetze von Boyle und Gay-Lussac nur angenäherte sind, und haben uns nun die Frage vorzulegen, ob die kinetische Gastheorie auch von den beobachteten Abweichungen Rechenschaft geben kann. Es ist das in der That der Fall, und schon der erste Begründer der Theorie, Daniel Bernoulli, hat, worauf Dühring aufmerksam macht, ein bezügliches Moment hervorgehoben. Bei der Berechnung der Weglänge nämlich, welche jede Molekel zurücklegt, haben wir einfach die Dimension des Gefässes eingeführt; es ist aber offenbar, dass in Wirklichkeit der Weg kürzer, und zwar um den Durchmesser der Molekel kürzer ist, wenn man unter Durchmesser die doppelte Entfernung des Schwerpunkts von der Wand in dem Augenblicke versteht, in welchem die Molekel umkehrt. So lange der Raum, den das Gas einnimmt, gegen den von den Molekeln als solchen eingenommenen Raum sehr gross ist, hat diese Vernachlässigung keinen Einfluss; sowie aber das Gas auf einen verhältnismässig kleinen Raum zusammengedrückt ist, werden sich Abweichungen in dem Sinne zeigen, dass der beobachtete Druck mehr und mehr den aus dem Boyleschen Gesetz berechneten übertrifft.

Diese Überlegung ist, nachdem die Andeutung von Bernoulli gänzlich in Vergessenheit gerathen war, neuerdings zuerst wieder von Budde vorgebracht worden.[1]) Budde zeigt, dass beim Wasserstoff die Abweichungen vom Boyleschen Gesetze, wie sie Regnault und bei viel höheren Drucken Natterer fand, sich vollständig erklären lassen, wenn man annimmt, dass die Molekeln des Wasserstoffs einen ganz bestimmten Raum einnehmen. Wir haben dann in das Boylesche Gesetz $p \cdot v =$ Konst. statt des Gesamt-

[1]) Journ. f. pr. Ch. 9, 30. 1874.

volums ein um eine bestimmte Grösse, die wir b nennen wollen, verkleinertes zu setzen.[1]) Nennen wir die Konstante $v_0 p_0 = R$, so folgt das verbesserte Gesetz

$$p(v - b) = R, \quad \text{also} \quad pv = bp + R$$

d. h. pv wird nicht konstant sein, sondern proportional dem Druck zunehmen. Die in Fig. 2 S. 139 dargestellte Beziehung zwischen pv und p beim Wasserstoff nach Amagat zeigt nun thatsächlich genau dies Verhalten, denn betrachtet man p als Abscissen und pv als Ordinaten einer Kurve, so drückt die obige Gleichung eine gerade Linie aus, als welche sich in der Figur die Kurven des Wasserstoffs nahezu ausweisen. Dasselbe ist von Budde aus den Beobachtungen von Regnault und Natterer berechnet worden. Setzt man das Volum des Wasserstoffs bei 4° C. und 1 m Quecksilberdruck gleich eins (R = 1) so folgt aus den Beobachtungen von Regnault die Grösse b

Druck	b
2·21	0·0006
3·99	0·0008
3·99	0·00070
5·84	0·00069
9·18	0·00073

Viel reichlicher ist das Material aus Natterers Beobachtungen. Ich gebe nachstehend aus der von Budde berechneten Tabelle eine Anzahl Werte; die Drucke sind in Metern Quecksilber gegeben.

Druck	$\frac{1}{v}$	b	Druck	$\frac{1}{v}$	b
2790	1008	0·00083			
2689	998	0·00083	1434	758	0·00081
2594	988	0·00082	1326	728	0·00082
2505	978	0·00082	1226	698	0·00081
2423	968	0·00082	1104	658	0·00081
2347	958	0·00081	1015	628	0·00080
2213	938	0·00081	903	588	0·00078
2098	918	0·00081	824	558	0·00076
1995	898	0·00081	706	508	0·00073
1904	878	0·00081	608	458	0·00071
1821	858	0·00081	505	398	0·00070
1701	828	0·00081	408	338	0·00067
1623	808	0·00082	300	258	0·00072
1508	778	0·00082	209	188	0·00071

Die als Molekularvolum des Wasserstoffs anzusprechende Grösse b erweist sich in der That als nahezu konstant, sie ändert sich fast gar

[1]) Der Wert von b ist, wie van der Waals u. s. w. zeigen, nicht das Molekularvolum, sondern das vierfache desselben.



nicht zwischen 2800 und 1000 m Quecksilber und wird bei niederen Drucken, die immerhin noch ungewöhnlich hoch sind, etwas kleiner. Die Messungen Natterers sind nicht von grosser Genauigkeit; trotzdem wird das Resultat bei den hohen Drucken, bei denen das Molekularvolum mehr als die Hälfte des Gesamtvolums ausmacht, ziemlich zuverlässig sein.

16. **Theorie von van der Waals.** Ähnliche Betrachtungen, wie die von Budde entwickelten, sind später von Dühring und anderen angestellt worden. Versucht man indessen, sie auf andere Gase anzuwenden, so geben diese keineswegs so übereinstimmende Resultate wie der Wasserstoff. Insbesondere fordert die von Regnault bei allen anderen Gasen beobachtete entgegengesetzte Abweichung vom Boyleschen Gesetz, nach welcher das Produkt pv mit steigendem Druck abnimmt, eine besondere Erklärung. Eine solche liegt in der That nahe, und ist von jeher zum Verständnis dieser Abweichungen herangezogen worden. In der oben dargelegten Rechnung ist vorausgesetzt worden, dass die Molekeln auf einander gar keine anziehenden Wirkungen äussern. Das ist aber jedenfalls ungenau, denn es unterliegt keinem Zweifel, dass die Molekeln wenigstens die Gravitationswirkung gegen einander ausüben; ausserdem beweisen die S. 182 angeführten Versuche von Joule und Thomson das Vorhandensein anziehender Kräfte zwischen den Molekeln noch besonders schlagend.

Zur Berücksichtigung dieser Kräfte sind mancherlei Rechnungen ausgeführt worden, am erfolgreichsten von van der Waals.[1])

Bei Einführung der besprochenen Korrektion macht van der Waals folgende Überlegung, um die molekulare Anziehung als Funktion der Dichte einzuführen.

„Dazu denken wir uns ein unendlich dünnes Säulchen von der Oberflächenschicht und betrachten unter dieser Schicht innerhalb des Körpers einen so grossen Teil des Raumes, als nötig ist, um keine einzige Molekel, die noch Anziehung auf das Säulchen ausüben kann, auszuschliessen. Wäre in diesem Teil des Raumes nur eine Molekel vorhanden und stände die an dem gegebenen Punkte still, so würden wir den Ort und die Kräftefunktion kennen müssen, um die ausgeübte Anziehung beurteilen zu können. Aber bewegt sich dieses Teilchen und kann es ebenso gut jeden Ort des betrachteten Raumes einnehmen, dann fällt obige Schwierigkeit grösstenteils weg, und wir werden sagen können, die durch eine Molekel ausgeübte Anziehung ist der Mittelwert für diejenigen, welche dasselbe an allen möglichen Stellen des bestimmten Raumes ausüben könnte.

[1]) Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch v. Roth, Leipzig 1881.



Dieselbe Betrachtung gilt für ein zweites Teilchen, das zugleich mit dem ersten in demselben Raume sich befindet. Kurz, die durch die während einer gewissen Zeit in dem besprochenen Raume vorhandene Materie ausgeübte Anziehung ist proportional der Menge oder Dichte. Dasselbe gilt für die Molekeln in dem in Frage kommenden Teil der Oberfläche, so dass die gesuchte Anziehung dem Quadrat der Dichte direkt oder dem Quadrat des Volumens umgekehrt proportional ist."

Nennen wir nun a die spezifische Anziehung, so werden wir in der Boyleschen Formel den Druck um die Grösse $\frac{a}{v^2}$ vermehren müssen. Führen wir diese und die vorher besprochene Korrektion b in das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz $vp = R(1 + \alpha t)$ ein, so erhalten wir die allgemeine Gasgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t)$$

wo α den wahren Ausdehnungskoeffizienten, nämlich die Vermehrung der lebendigen Kraft für 1^0 C. in Bruchteilen ihres Wertes bei 0^0 bedeutet. R hat den Wert $\left(p_0 + \frac{a}{{v_0}^2}\right)(v_0 - b)$ statt des früheren $p_0 v_0$.

Diese Gleichung giebt nun in sehr genügender Weise Rechenschaft über die Abweichungen vom Boyle-Gay-Lussacschen Gesetze. Bei geringen Drucken und grossen Volumen verschwinden die Glieder $\frac{a}{v^2}$ und b gegen p und v, und die Gase folgen dem einfachen Gesetze. Bei zunehmendem Drucke kommt es darauf an, ob a, die Anziehung der Molekeln, einen grösseren oder kleineren Wert hat. Im ersten Falle wird zunächst der Einfluss von a überwiegen, welcher sich zum Druck zuaddiert, so dass das Volum kleiner wird, als dem einfachen Gesetz entspricht, bis schliesslich bei immer mehr zunehmendem Druck a gegen p relativ unbedeutender wird und der Einfluss von b zu überwiegen beginnt; dann wird wiederum allmählich die Kompressibilität geringer, und die Gase weichen im entgegengesetzten Sinne ab. Die Kurven, welche das Produkt pv in seiner Abhängigkeit von p darstellt, wird also zuerst absteigend sein, ein Minimum zeigen und alsdann dauernd ansteigen. Das wird noch deutlicher, wenn wir die Formel von van der Waals wie folgt schreiben

$$pv = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) - \frac{a}{v} + \frac{ab}{v^2} + bp$$

oder für konstante Temperatur

$$pv = C - \frac{a}{v} + \frac{ab}{v^2} + bp$$

So lange v gross und p klein ist, verschwindet $\frac{ab}{v^2}$ und bp gegen $\frac{a}{v}$; wächst p, so erhalten die beiden letzten Glieder immer grösseren Einfluss; bei $\frac{a}{v} = \frac{ab}{v^2} + bp$ findet das Minimum von pv statt, darüber hinaus nimmt es zu.

Dies Resultat stimmt auf das beste mit den oben mitgeteilten Beobachtungen von Amagat überein; die Kurven für pv zeigen sämtlich das geschilderte Verhalten. Ausgenommen ist nur der Wasserstoff, dessen Zustand durch die früher gegebene Formel von Budde genügend ausgedrückt wird. Das bedeutet im Sinne der obigen Formel, dass die Grösse a, die Anziehung der Molekeln, verschwindet; dann wird in der That $pv = C + bp$ oder $p(v - b) = C$ und die Kurve zwischen pv und p steigt als Gerade an, wobei b die Tangente ihres Neigungswinkels ist.

In diesem Falle lässt sich b, das vierfache der Wirkungssphäre sehr leicht bestimmen. Oben ist die von Budde ausgeführte Berechnung von Natterers Versuchen mitgeteilt worden; sie ergab 0·0007 bis 0·0008 des Volums bei 0° und 1 m Druck für b, welches Budde für das wirkliche Molekularvolum hielt, während Waals es als den 4fachen Wert desselben erkannte.

Die von Waals gegebenen einzelnen Anwendungen seiner Formel interessieren zunächst mehr den Physiker, als den Chemiker; ich führe sie nur kurz an, indem ich in bezug auf ihre Herleitung und Prüfung auf das Original verweise.

Der Spannungskoeffizient der Gase ist unabhängig von der Temperatur, die Zunahme der Spannung, wenn die Dichte dieselbe bleibt, ist somit ein genaues Temperaturmass. Dagegen ändert er sich mit der Dichte. Viel komplizierter giebt sich der Ausdehnungskoeffizient, die Volumänderung bei konstantem Druck; derselbe ist sowohl von dem Druck wie von der Temperatur abhängig, wie auch Amagat experimentell gefunden hatte (vgl. S. 147).

Die wichtigste Anwendung findet die Formel indessen für den Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustande; dieselbe kann aber erst in dem betreffenden Kapitel entwickelt werden, wo wir an die bis hier geführten Betrachtungen wieder anknüpfen wollen.

17. **Konstanten der Formel von van der Waals.** Die beiden Konstanten der Formel $\left((p + \frac{a}{b^2}\right) (v - b) = R\ (1 + \alpha t)$ können auf verschiedene Weise bestimmt werden. Zu dem Wert von a gelangt man am

leichtesten durch Beobachtung des Spannungskoeffizienten. Für $t = 0$ wird nämlich die Gleichung $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R$, während für eine bestimmte Temperatur t gelten muss $\left(p_1 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t)$; dabei ist, dem Begriff des Spannungskoeffizienten gemäss p veränderlich, v dagegen konstant. Subtrahiert man und setzt für R seinen Wert, so folgt der Spannungskoeffizient

$$\alpha p = \frac{1}{t} \cdot \frac{p_1 - p_0}{p_0} = \left(1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right) \alpha$$

Der Wert von α, welcher die Zunahme der lebendigen Kraft für 1° C. ausdrückt, kann mit Hülfe des Wasserstoffs bestimmt werden, bei welchem, wie oben erörtert, die molekulare Anziehung a nahezu $= 0$ gesetzt werden kann; es findet sich nach den Bestimmungen von Regnault und Magnus $\alpha = 0{\cdot}00366$. Substituirt man diesen Wert, so ist in der Gleichung alles bis auf a, die molekulare Anziehung, bekannt, und diese kann daher berechnet werden. Für Kohlensäure ergiebt sich $a = 0{\cdot}0115$, für schweflige Säure 0·039 bis 0·040, für Luft 0·037. Hat man a gefunden, so kann durch Einsetzen dieses Wertes in die allgemeine Gleichung leicht b ermittelt werden. Für die genannten Gase folgt b, das vierfache Volum der Molekeln: Luft $b = 0{\cdot}0026$, Kohlensäure $b = 0{\cdot}003$, Wasserstoff $b = 0{\cdot}00069$.

Eine unabhängige Bestimmung von b lässt sich aus den Beobachtungen über den sogenannten kritischen Zustand gewinnen, welche später besprochen werden sollen.

Beispielshalber teile ich eine von Baynes ausgerechnete Tabelle mit, die sich auf Amagats Untersuchungen über das Äthylen bezieht. Die Konstanten der Gleichung ergeben sich $b = 0{\cdot}0024$, $a = 0{\cdot}00786$, wo als Druckeinheit nicht 1 m, sondern 76 cm Quecksilber benutzt ist. Das Volum beim Druck $p = 1$ ist $= 1000$ gesetzt.

	pv			pv	
p	beob.	ber.	p	beob.	ber.
31·6	914	895	133·3	520	520
45·8	781	782	176·0	643	642
72·9	416	387	233·6	807	805
84·2	399	392	282·2	941	940
94·5	413	413	329·1	1067	1067
110·5	454	446	398·7	1248	1254

Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, eine vortreffliche; die Gleichung von van der Waals drückt das Verhalten des Äthylens bis zu dem extremen Druck von 400 Atm. mit voller Genauigkeit aus.

18. **Formel von Clausius.** In erster Annäherung hat van der Waals angenommen, dass das 4fache Volum der Molekeln b von der Temperatur unabhängig sei. Indessen zeigen die Werte dieser Konstanten Unterschiede, wenn sie bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden; Roth fand z. B. für Äthylen bei 18° $b = 0{\cdot}0698$, bei 50° $b = 0{\cdot}0666$, bei 100° $b = 0{\cdot}0608$, bei 183° $b = 0{\cdot}0587$, abso abnehmend bei steigender Temperatur. Clausius hat daher die Konstante b gleichfalls von der Temperatur abhängig gemacht,[1] indem er für Kohlensäure die Formel aufstellt

$$p = R\frac{T}{v-\alpha} - \frac{c}{T(v+\beta)^2}$$

Formt man dieselbe etwas um, so ergiebt sich der Vergleich mit der van der Waalsschen Formel folgendermassen (wobei dieselben Buchstaben verschiedene Bedeutung haben)

Clausius
$$\left\{p + \frac{c}{T(v+\beta)^2}\right\}(v-\alpha) = RT$$

van der Waals
$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = R(1+\alpha t) = \frac{R}{\alpha}T$$

wo die Konstante b der Formel von van der Waals von Clausius (ziemlich unzweckmässig) α genannt worden ist, während die blosse Abhängigkeit des Molekulardrucks vom Volum aufgegeben, und derselbe als von der Temperatur gleichfalls bestimmt, und zwar mit steigender Temperatur abnehmend, eingeführt wird. Über die physikalische Bedeutung der Grösse β hat Clausius sich nicht ausgesprochen. Nach der Formel von Clausius hat Sarrau[2]) die Versuche von Amagat berechnet und ist zu folgenden Resultaten gekommen

	$c.10^{-4}$	$\alpha 10^{-6}$	$\beta 10^{-6}$	$\varphi 10^{-6}$	ϑ	π
Wasserstoff	551	887	− 430	1801	− 174°	98·9
Stickstoff	4464	1359	+ 263	4603	− 124°	42·1
Sauerstoff	5475	890	686	4042	− 105°	48·7
Methan	9295	1091	840	4953	− 76°	46·8
Kohlensäure	20920	866	949	4496	+ 32°6	77·0
Äthylen	26880	967	1919	6739	+ 1°5	43·5

Als Einheit des Druckes ist die Atmosphäre genommen, als Einheit des Volums dasjenige Volum, welches das Gas bei 0° und 1 Atm. Druck einnimmt; alsdann ist R stets 0·003663. Die drei letzten Kolumnen beziehen sich auf den kritischen Zustand (vgl. das folgende Buch).

[1]) Wied. 9, 348. 1880.

[2]) C. rend. 94, 639; ib. 718, ib. 845. 1882; Beibl. 6, 464. 1882.

Viertes Kapitel. Die spezifische Wärme der Gase.

1. **Wärmekapazität und spezifische Wärme.** Wenn man einem Körper Wärme zuführt, so erhöht sich seine Temperatur. Das Verhältnis zwischen zugeführter Wärme dQ und Temperaturhöhung dt ist von der Natur des Körpers, seiner Temperatur, sowie von den äusseren Druckverhältnissen abhängig; man nennt es die Wärmekapazität des Körpers, $k = \frac{dQ}{dt}$. Dabei ist als Einheit der Temperatur ein Grad des hundertteiligen Thermometers (vgl. S. 129), als Einheit der Wärme diejenige Wärmemenge angenommen, mittelst welcher man ein Gramm Wasser von 0° auf 1° erwärmen kann. Der Druck ist meist von äusserst geringem Einfluss auf diese Grösse, er wird daher gewöhnlich nicht berücksichtigt; soll das aber geschehen, so hat man zur Definition hinzuzufügen, dass die Erwärmung unter normalem Druck, 76 cm Quecksilber, stattfinden muss.

Der Name Wärmekapazität rührt von Crawford her und ist ein Ausdruck der früheren Vorstellungen über die Natur der Wärme, nach welcher diese ein feiner Stoff war, von dem verschiedene Körper je nach ihrer Beschaffenheit verschiedene Mengen aufnehmen konnten. Gegenwärtig ist diese Anschauung widerlegt; der Name ist trotzdem geblieben und wir thun wohl, die gewöhnlich gleichbedeutend gebrauchten Bezeichnungen Wärmekapazität und spezifische Wärme je einem bestimmten Begriff zuzuweisen. Die Wärmekapazität ist soeben definiert worden; unter spezifischer Wärme verstehen wir die auf die Masseneinheit bezogene Wärmekapazität $c = \frac{k}{m} = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ}{dt}$.

Da im allgemeinen die Wärmekapazität sich mit der Temperatur ändert, und zwar mit wachsender Temperatur steigt, so müsste die Wärmemenge, welche zur Erwärmung eines Körpers um bestimmte Temperaturintervalle erforderlich ist, jedesmal durch eine Integration berechnet werden $Q = \int_{t_1}^{t_2} c\,dt$. Man erspart sich dieselbe durch Einführung einer mittleren Wärmekapazität, deren Definition $(k) = \frac{Q}{t_2 - t_1}$ ist. Da bei der Bestimmung der Wärmekapazitäten nur Temperaturintervalle von endlicher Grösse gemessen werden können, so kann empirisch nur eine mittlere Wärmekapazität innerhalb bestimmter Grenzen ermittelt werden; die wahre Wärmekapazität bestimmt man durch Rechnung und drückt sie

gewöhnlich durch die allgemeine Interpolationsgleichung $c = c_0 + at + bt^2 + \cdots$ aus.

Während der Druck, wie oben bemerkt, meist von verschwindend geringem Einfluss auf die Wärmekapazität ist, nämlich wenn der Körper sich im flüssigen oder festen Aggregatzustande befindet, muss er in dem Falle, der uns zunächst beschäftigen wird, bei gasförmigen Körpern, allerdings in Berücksichtigung gezogen werden. Man unterscheidet hauptsächlich zwei Arten der Wärmekapazität; die bei konstantem Druck, und die bei konstantem Volum. Im ersten Falle misst man die Wärmemenge, während das Gas sich frei ausdehnen kann, indem der Druck derselbe bleibt und das Volum proportional der Temperatur zunimmt; im zweiten Fall verhindert man die Volumvermehrung; es muss alsdann der Druck gleichfalls der Temperatur proportional ansteigen. Die erste Wärmekapazität ist immer grösser als die zweite.

Die allgemeinen Methoden zur Bestimmung der Wärmekapazitäten sollen später im Zusammenhange besprochen werden.

2. **Älteste Versuche.** Crawford scheint der erste gewesen zu sein, welcher die spezifische Wärme der Gase zu bestimmen versucht hat,[1]) indem er dieselben in Gefässe von dünnem Blech einschloss und nach erfolgter Erwärmung in einem Calorimeter abkühlte. Die Resultate haben nur historisches Interesse. Ebenso die Versuche von Lavoisier und Laplace,[2]) die sie mit ihrem Eiscalorimeter anstellten.

Mit diesen Versuchen, bei welchen ein wesentlicher Unterschied zwischen der spezifischen Wärme der Gase und der festen Körper nicht gemacht wurde, trafen nun andere zusammen, welche die Erfahrung zum Gegenstande hatten, dass Gase durch blosse Volumveränderung Wärme erzeugten, resp. verbrauchten. Während die Thatsache selbst lange bekannt war, hat Dalton zuerst sie wissenschaftlich zu untersuchen begonnen und zunächst festgestellt, dass ebenso bei der Ausdehnung Kälte entsteht, wie bei der Zusammendrückung Wärme.[3]) Von de la Rive und Marcet wurde das später bestätigt, ebenso von Tilloch. Leslie versuchte die entsprechenden Temperaturänderungen zu bestimmen.

Diese beiden zuerst unabhängig von einander verlaufenden Untersuchungsreihen vereinigten sich, als Gay-Lussac[4]) die Wärmevorgänge bei der Volumänderung der Gase zur Messung der spezifischen Wärme desselben zu benutzen versuchte. Gay-Lussac schloss aus seinen Ver-

---

[1]) Exper. and observ. on animal heat etc. London 1779. [2]) Oeuv. de Lav. II, 731. [3]) Mem. of the Soc. of Manchester 5, 515. 1801. [4]) Mém. d'Arcueil I, 180. 1807.



suchen, dass die spezifische Wärme aller Gase gleich sei, eine Ansicht, die er später zurücknahm.

Durch diese und andere Arbeiten veranlasst, schrieb das Institut de France am 7. Januar 1811 einen Preis auf die Bestimmung der spezifischen Wärme verschiedener Gase aus. De la Roche und Berard erhielten denselben 1813 zuerkannt, während eine gleichzeitige Arbeit von Clément und Desormes ungekrönt blieb. Erstere ist bis auf die später zu besprechende Arbeit von Regnault die zuverlässigste über unseren Gegenstand gewesen; wenn ich trotzdem mir die Analyse derselben erspare, so ist es, weil sie durch Regnaults Untersuchung weit überholt worden ist; von allgemeiner Bedeutung ist nur der Widerspruch, welchen die Autoren gegen die damals ziemlich verbreitete Meinung erhoben, dass die spezifischen Wärmen gleicher Volume der verschiedenen Gase gleich seien. Eine Reihe anderer Untersuchungen, vielfach nach äusserst künstlichen Methoden, soll gleichfalls nur genannt werden, so die von Haycraft,[1]) Marcet und Delarive,[2]) Dulong,[3]) von denen namentlich die letztere den Zusammenhang der oben erwähnten beiden Reihen von Erscheinungen hervorhob. Ferner sind zu erwähnen die Versuche von Apjohn[4]) und von Suermann,[5]) welche die Abkühlung eines dem Gasstrome ausgesetzten befeuchteten Thermometers zur Ermittelung der spezifischen Wärme benutzten.

3. **Anfänge der mechanischen Wärmetheorie.** Die oben erwähnten Beziehungen zwischen der spezifischen Wärme und der Kompressionswärme der Gase, deren engen Zusammenhang das Experiment darthat, waren für die Physiker vor 1841 ein schwieriges Problem. Zwar hatte schon 1816 Laplace[6]) durch Einführung der Kompressionswärme in die Newtonsche Gleichung für die Schallgeschwindigkeit die Fruchtbarkeit der Begriffe der spezifischen Wärme bei konstantem Druck und bei konstantem Volum gezeigt, und Poisson[7]) eine Reihe von Theoremen über das Verhalten komprimierter und dilatierter Gase daraus abgeleitet, aber erst Jul. Rob. Mayer war es vorbehalten, die richtige Interpretation der Versuche über die Wärmephänomene bei der Volumänderung der Gase zu finden. Während nämlich die älteren Autoren die Erscheinungen so gut es ging durch die Annahme eines Wärmestoffs erklärt hatten, der beim Zusammenpressen der Gase frei wurde, bei der Ausdehnung wieder in die Zwischenräume der Gasteilchen eintrat und von letzteren gebunden wurde, fasste Mayer die bei der Kompression frei werdende Wärme als

---

[1]) Gilb. 76, 289. 1824. [2]) Pogg. 10, 363. 1827; ib. 16, 340. 1829. [3]) Pogg. 16, 438. 1829, aus A. ch. ph. 41, 113. 1829. [4]) Phil. Mag. 41, 385. 1835. [5]) Pogg. 41, 474. 1837. [6]) Ann. chim. phys. 3, 238. 1816. [7]) Ann. chim. 23, 337. 1823.

ein Äquivalent der dabei verbrauchten Arbeit auf. Der Schritt ist von fundamentaler Bedeutung und hat zur mechanischen Theorie der Wärme geführt, welche umgestaltend in alle Gebiete der Physik eingegriffen hat.

Zum Verständnis von Mayers Ideengang soll zunächst hervorgehoben werden, dass Laplaces Überlegungen auf Grundlage der Abweichung zwischen der wahren und der theoretisch berechneten Schallgeschwindigkeit, sowie der später zu besprechenden Versuche von Clément und Desormes dazu geführt hatten, einen Unterschied der spezifischen Wärme der Gase zu statuieren, wenn entweder die Erwärmung unter konstantem Druck, also mit entsprechender Ausdehnung, oder bei konstantem Volum, ohne Ausdehnung aber mit Druckzunahme, geschah. Im ersten Falle war die spezifische Wärme immer grösser, als im zweiten, und das Verhältnis der beiden Grössen konnte aus den erwähnten Beobachtungen erschlossen werden. Kannte man das Verhältnis, und aus den direkten Beobachtungen auch die spezifische Wärme bei konstantem Druck, so liess sich auch der numerische Wert der spezifischen Wärme bei konstantem Volum berechnen.

Die Unterschiede waren allerdings erkannt, aber nicht erklärt worden. Erst Mayer gelang dies durch den Nachweis, dass der Überschuss der spezifischen Wärme bei konstantem Druck, also unter Volumvergrösserung, über der bei konstantem Volum daher rühre, dass zur Ausdehnung unter Druck, die eine Arbeitsleistung ist, eben Wärme verbraucht wird. Durch die oben erwähnten Versuche von Gay-Lussac[1]) war festgestellt worden, dass die blosse Ausdehnung eines Gases, ohne Gegendruck, keinen Wärmeverbrauch bedingt, indem ein Gas, welches aus einem Ballon in einen gleich grossen luftleeren überströmte, im ersten Ballon um ebensoviel sich abkühlte, als es sich im zweiten erwärmte; die blosse Volumvergrösserung bei der Erwärmung unter konstantem Druck war somit kein Grund des Wärmeverbrauchs. Indem nun Mayer ganz allgemein die quantitative Umwandelbarkeit der verschiedenen „Kräfte" (wir bezeichnen gegenwärtig diesen Begriff Mayers mit dem Namen Energie) statuierte, setzte er speziell im Fall der Wärmeausdehnung eines Gases unter konstantem Druck die dabei geleistete Arbeit gleich dem Mehraufwand von Wärme gegenüber der Erwärmung bei konstantem Volum und fand somit als der Erste das mechanische Wärmeäquivalent.

4. **Zahlenwert des mechanischen Wärmeäquivalents.** Die Rechnungsweise hat Mayer nur kurz angedeutet; wir wollen sie auf Grund der

[1]) Mém. d'Arcueil I, 180. 1807.

gegenwärtig genauer als damals bekannten Daten ausfürlich betrachten. Das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen ist für Luft zu 1·410 bestimmt worden; die spezifische Wärme der Luft bei konstantem Druck ist aber 0·2375, die bei konstantem Volum daher 0·1683 und der Unterschied 0·0692. Das heisst nach dem Begriff der spezifischen Wärme, dass diejenige Wärmemenge, welche ein Gramm Luft um 1° C erwärmt, 1 g Wasser nur um 0°·2375, resp. 0°·1683 erwärmen würde, dass also der Anteil, welcher der Arbeit des sich ausdehnenden Gases entspricht, 1 g Wasser um 0°·0692 C erwärmen würde. Dieser Wärmemenge ist die geleistete Arbeit äquivalent zu setzen. Um letztere zu berechnen, denken wir uns 1 g Luft von 0° in eine cylindrische Röhre von 1 cm² Querschnitt eingeschlossen; sie würde darin eine Länge von 773·3 cm einnehmen, wenn der Druck, welcher auf dem Gase lastet, 76 cm Quecksilber beträgt, dessen Gewicht 1033·3 g ausmacht. Bei der Erwärmung um 1° C dehnt sich das Gas um $\frac{1}{273}$ seines Volums, also um 2·830 cm aus. Über diese Strecke muss der Druck von 1033·3 g zurückgeschoben werden; die Arbeit, welche durch das Produkt von Kraft und Weg ausgedrückt ist, beträgt also 2927 Gramm $\times$ Centimeter (wobei das Gewicht eines Gramms als Krafteinheit dient), und ist äquivalent der eben berechneten Wärmemenge 0·0692. Der Wärmemenge, welche 1 g Wasser um 1° erwärmt, ist daher äquivalent die Arbeit von $\frac{2927}{0\cdot0692}$ g.cm. = 42380 g.cm., welche Zahl das mechanische Äquivalent der Wärmeeinheit genannt wird.[1])

5. **Das Wesen der Wärme.** Zu gleichem Resultat gelangte kurz darauf J. P. Joule auf ganz anderem Wege, indem er nämlich Arbeit durch Reibung in Wärme überführte, und das Verhältnis beider feststellte. Es wurde namentlich dabei ermittelt, dass dies Verhältnis von der Natur der reibenden Körper und der Art der Reibung gänzlich unabhängig ist. Joule hat derartige Versuche zu verschiedenen Zeiten wiederholt; der schliesslich angenommene Mittelwert beträgt 42355, fast vollkommen übereinstimmend mit dem obigen Resultat.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse, welche durch eine grosse Zahl anderweitiger Versuche bestätigt worden sind, kann man sich nun eine bestimmte Vorstellung von der Natur der Wärme bilden. Soviel ist unzweideutig, dass eine Wärmemenge von der Dimension einer Arbeit sein muss; man kann aber darüber zweifelhaft sein, ob man Wärme als einen

---

[1]) Mayer hat wegen der Ungenauigkeit der ihm zu Gebote stehenden Daten den Wert 36500 gefunden.

Bewegungszustand oder als eine Energieform besonderer Art, deren Beschaffenheit zunächst dunkel bleibt, auffassen soll. Mayer war der letzteren Ansicht, während heute fast ausschliesslich die erste herrscht. Die Wahl zwischen beiden Anschauungen ist nicht schwer; betrachtet man das Wesen der Wärme einstweilen als noch nicht aufgeklärt, so wird man doch zugeben müssen, dass eine Aufklärung nur geschehen kann, indem man die Wärmeerscheinungen auf räumliche und zeitliche, d. h. mechanische Beziehungen zurückführt. Ein solcher Versuch ist nun thatsächlich gemacht worden, indem man die Wärme in der lebendigen Kraft der bewegten Molekeln sieht; wir haben diese Hypothese bereits zur Erklärung der Ausdehnung der Gase mit Erfolg angewandt.

Das Unzerstörbare, was Mayer Kraft genannt hat, und was gegenwärtig nach Rankine Energie genannt wird, kann mechanisch in zwei verschiedenen Formen auftreten, einerseits als aktuelle Energie oder lebendige Kraft bewegter Massen, andererseits als potentielle Energie oder Arbeitsvorrat in räumlich so angeordneten Systemen, dass die Teile derselben sich den zwischen ihnen wirkenden Kräften gemäss noch bewegen können. Die Grösse der aktuellen Energie wird gemessen durch das Produkt der Masse mit dem halben Quadrat der Geschwindigkeit, $m\frac{v^2}{2}$, die der potentiellen durch das Produkt aus der Grösse der Kraft mit dem Wege, welchen unter ihrer Wirkung der angegriffene Punkt zurücklegen kann, fs. Beide sind einander bekanntlich gleichwertig $m\frac{v^2}{2} = fs$. Ist s eine Strecke und t eine Zeit, so ist die Geschwindigkeit eines Punktes definiert durch $v = \frac{ds}{dt}$ und eine Beschleunigung oder Kraft, die auf die Masse m wirkt, durch $f = m\frac{dv}{dt}$. Multiplizieren wir die letzte Gleichung mit ds, so folgt $fds = m\frac{dv}{dt}ds = m\frac{ds}{dt}dv = mvdv$ und durch Integration $\int fds = m\frac{v^2}{2}$, oder wenn die Kraft f konstant ist, $fs = m\frac{v^2}{2}$. Von diesen beiden Formen schreiben wir der Wärme die letztere zu. Dass ihr eine derselben zukommt, wird durch die Umwandelbarkeit sowohl von potentieller, wie aktueller Energie in Wärme nahegelegt; die Auffassung der Wärme als aktuelle Energie der Körpermolekeln hat namentlich Clausius begründet.

6. **Der erste Hauptsatz.**[1]) Zunächst ist es gleichgültig, ob wir der

[1]) Clausius, Mech. Wärmetheorie I. Braunschweig 1876.

Wärme das Wesen der aktuellen oder potentiellen Energie zuschreiben, da die Konsequenzen des Satzes, dass überhaupt die Wärme eine Form der Energie ist, uns vor allen Dingen beschäftigen werden. Wir können den Satz durch die Formel ausdrücken $dQ = dU + dW$, in welcher dQ eine unendlich kleine Wärmemenge, dU die Änderung der inneren Energie des erwärmten Stoffes, dW die äussere Arbeit bezeichnet. Die Gleichung besagt, dass die ganze zugeführte Wärme einerseits dazu dient, Arbeiten im Inneren des Körpers zu leisten, resp. die lebendige Kraft seiner Molekeln zu erhöhen, andererseits äussere Arbeiten, wie Volumänderung unter Druck u. dgl. zu verrichten. Der zweite Teil, die äussere Arbeit nimmt eine einfache Gestalt an, wenn es sich um Überwindung eines konstanten Flächendruckes handelt, wie bei den Volumänderungen der Körper unter dem Einfluss des äusseren Atmosphärendruckes; es ist dann $dW = p dv$, wo p der Druck, dv die Änderung des Volums ist. Wir schreiben daher unsere Gleichung $dQ = dU + p dv$.

Die Energie U eines Gases ist nun durch seinen Zustand vollkommen bestimmt, indem sie ebenso wie Druck, Temperatur und Volum eine Eigenschaft des Gases ist. Andererseits genügen zwei der genannten Eigenschaften, um den Zustand das Gases vollkommen zu charakterisieren, indem durch dieselben die Werte der beiden anderen eindeutig bestimmt sind. Wir können also U als Funktion von Druck und Volum, Druck und Temperatur oder Volum und Temperatur auffassen.

Wenn wir zunächst Temperatur und Volum als Veränderliche einführen, so hat dU den Wert $dU = \frac{dU}{dT} dT + \frac{dU}{dv} dv$, und die Gleichung erhält die Form

$$dQ = \frac{dU}{dT} dT + \left(\frac{dU}{dv} + p\right) dv.$$

Nun ist $\frac{dU}{dv}$ die Änderung der Energie mit dem Volum; aus den Versuchen von Gay-Lussac geht aber hervor, dass bei Gasen dieselbe $= 0$ ist, indem der gesamte Wärmezustand eines Gases sich nicht ändert, wenn dasselbe sein Volum ohne Überwindung eines äusseren Druckes vermehrt.[1]) Das Glied fällt daher aus der Gleichung fort und wir haben $dQ = \frac{dU}{dT} dT + p dv$.

Die Grösse $\frac{dU}{dT}$ ist nun nichts als die spezifische Wärme bei konstantem Volum, denn wenn man $dv = o$ setzt, so kommt $\frac{dU}{dT} = \frac{dQ}{dT}$, was eben

[1]) Ein anderer Beweis bei Clausius a. a. O. S. 48.

die Definition der spezifischen Wärme ist; wir schreiben daher $\frac{dU}{dT} = C_v$ und erhalten $dQ = C_v dT + p dv$, wobei alles auf die Masseneinheit Gas bezogen ist. Bilden wir den Ausdruck $\frac{dQ}{dT}$ für konstantes p, so folgt die spezifische Wärme bei konstantem Druck, C_p, für welche wir haben $\frac{dQ}{dT} = C_p = C_v + p\frac{dv}{dT}$. Um nun die spezielle Anwendung auf Gase zu machen, erinnern wir uns der Formel $pv = RT$, wo R eine dem spezifischen Gewicht der Gase umgekehrt proportionale Konstante, und T wie immer die absolute Temperatur ist. Ist p konstant, so folgt $p dv = R dT$ und damit die spezifische Wärme bei konstantem Druck $C_p = C_v + R$.

Nun hat sich experimentell erwiesen, dass die Gase, welche sich dem vollkommenen Gaszustand am meisten nähern, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, keine Abhängigkeit der spezifischen Wärme bei konstantem Druck weder von der Temperatur noch vom Druck zeigen. Daher folgt die gleiche Unabhängigkeit für die spezifische Wärme bei konstantem Volum, da sie von der ersteren nur durch eine Konstante unterschieden ist.

In den bisherigen Gleichungen ist die Wärme immer mit mechanischem Mass gemessen, welches, wie oben angegeben, 42355mal kleiner als das Wärmemass einer Kalorie ist. Bezeichnen wir diese Zahl, das mechanische Äquivalent der Wärme, mit E, so stellen die Ausdrücke $c_v = \frac{C_v}{E}$ und $c_p = \frac{C_p}{E}$ die nach gewöhnlichem Mass gemessenen specifischen Wärmen dar und wir haben $c_p - c_v = \frac{R}{E}$ oder $E = \frac{R}{c_p - c_v} = \frac{p_0 v_0}{\alpha (c_p - c_v)}$. Das ist die Gleichung, aus welcher Mayer das mechanische Äquivalent der Wärme berechnet hat.

7. **Adiabatische Zustandsänderung eines Gases.** Von besonderem Interesse ist der Fall, in welchem ein Gas Druck, Volum und Temperatur ändert, ohne dass Wärme weder zu- noch abgeführt wird. Man nennt solche Vorgänge adiabatische. Man erhält die Gleichungen für diesen Fall leicht aus den obigen, indem man $dQ = o$ setzt.

Verbinden wir $dQ = C_v dT + p dv$ mit der aus der Gasgleichung $pv = RT$ folgenden Beziehung $p dv + v dp = R dT$ unter Elimination von dT, so folgt $dQ = \frac{C_v}{R} v dp + \frac{C_p}{R} p dv$, indem $C_v + R = C_p$ gesetzt wird. Für einen adiabatischen Vorgang erhalten wir $dQ = o$ und daher

$C_v v dp + C_p p dv = o$. Setzt man das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\frac{C_p}{C_v} = k$, so hat man $v dp + k p dv = o$ oder $k \frac{v}{dv} + \frac{p}{dp} = o$ und durch Integration zwischen zwei bestimmten Werten pv und $p_1 v_1$ $\lg p + k \lg v = \lg p_1 + k \lg v_1$. Daraus ergiebt sich das Verhältnis der spezifischen Wärmen $k = \frac{\lg p_1 - \lg p}{\lg v - \lg v_1}$. Die Gleichung ist von sehr grosser Wichtigkeit, da sie das einzige Mittel bietet, das Verhältnis der spezifischen Wärmen und damit aus der experimentell bestimmbaren spezifischen Wärme bei konstantem Druck die anderweitig nicht bestimmbare spezifische Wärme bei konstantem Volum zu finden.

Eine andere Form der eben erhaltenen Gleichung, die sich ohne weiteres ergiebt, ist die folgende, schon von Poisson gefundene

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^k$$

Ein anderer ganz analoger Ausdruck für k ergiebt sich, wenn man aus beiden Gleichungen nicht dT, sondern pdv eliminiert. Es folgt zunächst $dQ = (C_v + R) dT - v dp$, und unter Benutzung von $pv = RT$ und $C_p - C_v = R$, während man gleichzeitig $dQ = o$ setzt, erhält man $\frac{dT}{T} = \frac{k-1}{k} \cdot \frac{dp}{p}$, wobei wie immer $\frac{C_p}{C_v} = k$ gesetzt ist. Die Integration ergiebt

$$\lg T - \lg T_1 = \frac{k-1}{k} (\lg p - \lg p_1) \text{ oder } \left(\frac{T}{T_1}\right)^k = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{k-1}$$

Durch Elimination von p folgt endlich die dritte Gleichung

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{k-1}$$

8. **Experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärme der Gase.** Die Geschichte der älteren Bestimmungen bis auf Regnault ist bereits oben mitgeteilt worden; hier soll das Hauptsächliche über Methoden und Resultate seit Regnault berichtet werden.

Regnault bediente sich der von Delaroche und Bérard angewandten direkten Methode, die darin besteht, dass man gemessene Gasmengen auf bestimmte höhere Temperaturen bringt und sie in einem Kalorimeter abkühlt, welches die vom Gase übertragene Wärme vollständig aufnimmt. Die Einzelheiten seiner Vorrichtungen können nicht erläutert werden; es genüge die Angabe, dass der Gasvorrat sich in einem grossen Ballon in stark komprimiertem Zustande befand, aus welchem das Gas durch einen fein regulierbaren Schraubenhahn mit stets gleicher Geschwindigkeit ausströmte, was durch ein hinter dem Hahn befindliches Manometer kontro-

liert wurde. Das Gas gelangte dann in ein Schlangenrohr, welches in einem Ölbade von konstanter hoher Temperatur lag, und nach erfolgter Erwärmung in ein zweites, aus Silber eigentümlich konstruiertes Kammer- und Schlangenrohr, das sich im Kalorimeter befand. Die letzten beiden Apparate waren durch mehrfache Schirmvorrichtungen vor direkter Wechselwirkung geschützt. Die durchgegangenen Gasmengen wurden aus der Abnahme des Druckes im Vorratballon, dessen Volum bekannt war, bestimmt.

Die spezifische Wärme der Dämpfe fand Regnault nach einer etwas abweichenden Methode. Indem er einmal die Dämpfe bei möglichst niedriger Temperatur T_1 erzeugte, und im Kalorimeter verdichtete, erhielt er eine bestimmte Wärmemenge A; er wiederholte alsdann den Versuch, wobei er aber die Dämpfe vor ihrem Eintritt in das Kalorimeter auf eine viel höhere Temperatur T_2 vorwärmte. Die jetzt vom Kalorimeter aufgenommene Wärmemenge B besteht aus dem Teil, welchen die Dämpfe bei ihrer Abkühlung von T_2 auf T_1 abgegeben haben und dem zweiten Teil, welcher gleich der im ersten Versuch enthaltenen Wärmemenge A ist. Die Differenz $B - A$, dividiert durch die Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ und die Masse des Dampfes giebt dann die spezifische Wärme des Dampfes zwischen den fraglichen Temperaturen.

Die Ergebnisse, zu denen Regnault gelangte, sind zum Teil schon oben mitgeteilt und benutzt worden. Für die sogenannten permanenten Gase, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff ergab sich, dass die spezifische Wärme sowohl unabhängig vom Druck, wie von der Temperatur war. So gab die Luft Werte

0·2377	zwischen	-30° und	0°
0·2374		0°	100°
0.2375		0°	200°

und für verschiedene Drucke eine ähnliche Konstanz. Bei anderen Gasen trifft das nicht mehr ganz zu; Kohlensäure ändert ihre spezifische Wärme zwar nicht mit dem Drucke, wohl aber in sehr hohem Masse mit der Temperatur. Dieselbe fand sich

0·1343	zwischen	-30° und	$+10^\circ$
0·2025		10°	100°
0·2169		10°	200°

Auch für Stickoxydul ergab sich eine Abhängigkeit von der Temperatur, desgleichen für Schwefelkohlenstoff; für die übrigen Gase und Dämpfe wurden keine Versuche nach dieser Richtung hin angestellt.

Die Gesamtheit der von Regnault erhaltenen Resultate ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt, die ich Clausius entnehme. Die Überschriften genügen zur Erklärung derselben.

Namen	Formel	Dichte	Spez. Wärme bei konstantem Drucke		Spez. Wärme bei konstantem Volum	
			Dem Gewichte nach verglichen mit Wasser	Dem Volum nach verglichen mit Luft	Dem Gewichte nach verglichen mit Wasser	Dem Volum nach verglichen mit Luft
Luft		1	0·2375	1·000	0·1684	1·000
Sauerstoff	O_2	1·1056	0·2175	1·013	0·1551	1·018
Stickstoff	N_2	0·9713	0·2438	0·997	0·1727	0·996
Wasserstoff	H_2	0·0692	0·4090	0·993	2·411	0·990
Chlor	Cl_2	2·4502	0·1210	1·248	0·0928	1·350
Brom	Br_2	5·4772	0·0555	1·280	0·0429	1·395
Stickoxyd	NO	1·0384	0·2317	1·013	0·1652	1·018
Kohlenoxyd	CO	0·9673	0·2450	0·998	0·1736	0·997
Chlorwasserstoff	HCl	1·2596	0·1852	0·982	0·1304	0·975
Kohlensäure	CO_2	1·5201	0·2169	1·39	0·172	1·55
Stickoxydul	N_2O	1·5241	0·2262	1·45	0·181	1·64
Wasserdampf	H_2O	0·6219	0·4805	1·26	0·370	1·36
Schweflige Säure	SO_2	2·2113	0·1544	1·44	0·123	1·62
Schwefelwasserstoff	H_2S	1·1747	0·2432	1·20	0·184	1·29
Schwefelkohlenstoff	CS_2	2·6258	0·1569	1·74	0·131	2·04
Methan	CH_4	0·5527	0·5929	1·38	0·468	1·54
Chloroform	$CHCl_3$	4·1244	0·1567	2·72	0·140	3·43
Äthylen	C_2H_4	0·9672	0·4040	1·75	0·359	2·06
Ammoniak	NH_3	0·5894	0·5084	1·26	0·391	1·37
Benzol	C_6H_6	2·6942	0·3754	4·26	0·350	5·60
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	4·6978	0·5061	10·01	0·491	13·71
Methylalkohol	CH_4O	1·1055	0·4580	2·13	0·395	2·60
Alkohol	C_2H_6O	1·5890	0·4534	3·03	0·410	3·87
Äther	$C_4H_{10}O$	2·5573	0·4797	5·16	0·453	6·87
Äthylsulfid	$C_4H_{10}S$	3·1101	0·4008	5·25	0·379	6·99
Chloräthyl	C_2H_5Cl	2·2269	0·2738	2·57	0·243	3·21
Bromäthyl	C_2H_5Br	3·7058	0·1896	2·96	0·171	3·76
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	3·4174	0·2293	3·30	0·209	4·24
Aceton	C_3H_6O	2·0036	0·4125	3·48	0·378	4·50
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	3·0400	0·4008	5·13	0·378	6·82
Chlorsilicium	$SiCl_4$	5·8833	0·1322	3·27	0·120	4·21
Phosphortrichlorid	PCl_3	4·7464	0·1347	2·69	0·120	3·39
Arsenchlorür	$AsCl_3$	6·2667	0·1122	2·96	0·101	3·77
Titanchlorid	$TiCl_4$	6·6402	0·1290	3·61	0·119	4·67
Zinnchlorid	$SnCl_4$	8·9654	0·0939	3·54	0·086	4·59

Die Zahlen der beiden letzten Kolumnen sind von Clausius nach der Formel $C_v = C_p - R$ berechnet worden; sie sind nicht ganz genau, da die bei ihrer Ableitung gemachte Voraussetzung, die spezifische Wärme sei von der Temperatur, und die innere Energie vom Volum unabhängig, für die meisten Gase und Dämpfe nicht zutrifft.

9. **Bestimmungen von E. Wiedemann.** Die sehr beträchtlichen Dimensionen, in welchen Regnault seine Versuche anstellen zu müssen geglaubt hatte, liessen eine Wiederholung oder Erweiterung derselben mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln der Laboratorien unmöglich erscheinen. Doch zeigte E. Wiedemann[1]), dass durch zweckmässige Abänderungen sich der Massstab der Versuche sehr beträchtlich einschränken liess, ohne dass ihre Genauigkeit eine wesentliche Einbusse erfuhr. Die wesentlichste Veränderung, welche Wiedemann einführte, war die Ausfüllung derjenigen Teile der Gasleitung, in welchen die Aufnahme und Abgabe der Wärme stattfand, durch metallene Drehspäne. Dadurch wurde die Berührungsfläche zwischen Gas und Metall ausserordentlich stark vergrössert, so dass der Wärmeausgleich zwischen beiden sehr schnell erfolgte, während andererseits das gutleitende Füllmaterial den Austausch der Wärme zwischen der Gasleitung und der umgebenden Flüssigkeit in vollkommenster Weise vermittelte.

Auf die detaillierte Beschreibung der Versuchsanordnung kann ich nicht eingehen; es genüge die Angabe, dass die Messung des Volums der Gase nach der von Delaroche und Bérard benutzten Methode stattfand, indem die Gase in Kautschukbeuteln aufbewahrt wurden, die sich in wassergefüllten Ballons befanden, so dass unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur aus dem Gewicht des während des Versuchs in den Ballon getretenen Wassers das des ausgetriebenen Gases sich berechnen liess. Das Kalorimeter bestand aus Silber und fasste etwa 60 g Wasser; es war mit dem Erwärmungsapparat ähnlich wie bei Regnault in Verbindung gesetzt; die Gasmenge betrug 10 bis 20 L und wurde teils auf 100°, teils auf 200° erwärmt, so dass Temperaturerhöhungen von 6° bis 12° erfolgten.

Die Resultate zeigen ähnliche Fehlergrenzen, wie die von Regnault erhaltenen; während letzterer die spezifische Wärme der Luft zwischen 0·2354 und 0·2389 fand, erhielt Wiedemann sie zwischen 0·2374 und 0·2414; der Mittelwert von Regnaults Bestimmungen ist 0·2375, von Wiedemanns 0·2389, um 0·6 % abweichend. Die übrigen Resultate Wiedemanns sind

	Spezifische Wärme		
	bei 0°	bei 100°	bei 200°
Wasserstoff	3·410	—	—
Kohlensäure	0·1952	0·2169	0·2387
Kohlenoxyd	0·2425	0·2425	0·2426
Äthylen	0·3364	0·4189	0·5015
Stickoxydul	0·1983[2])	0·2212	0·2442
Ammoniak	0·5009	0·5317[2])	0·5629

[1]) Pogg. 157, 1. 1876. [2]) Korrigiert von O. E. Meyer, Theorie der Gase 101.

In einer zweiten Arbeit[1]) dehnt E. Wiedemann seine Untersuchungen auf Dämpfe aus. Der Apparat war derselbe, soweit die Erwärmung und Abkühlung in Betracht kommt. Die Entwickelung des Dampfes geschah in einem metallenen Kessel von grosser Oberfläche; dabei wurde im Inneren des Apparates ein solcher Druck erhalten, dass der Dampf sich nicht verflüssigte. Regnault liess die Dämpfe im Kalorimeter sich kondensieren, wodurch er die latente Dampfwärme zusammen mit der Wärmekapazität mass, und letztere erst durch Abziehen der ersteren vom Gesamtresultat erhielt. Daher häuften sich bei Regnault die Versuchsfehler in verstärktem Masse auf das Resultat, während Wiedemann den gesuchten Wert als direktes Versuchsergebnis erhielt.

Die nachfolgende Tabelle giebt die Resultate; C_0 ist die spezifische Wärme bei 0°, α ist die Änderung derselben pro 100°.[2]) Beigefügt sind die entsprechenden Daten für die Flüssigkeiten.

	Dampf		Flüssigkeit	
	C_0	α	C_0	α
Chloroform	0·1341	0·01354	0·2324	0·01014
Schwefelkohlenstoff	0·1315	0·01926	0·2352	0·01630
Äthylbromid	0·1354	0·03560	—	—
Äther	0·3725	0·08536	0·5290	0·05916
Aceton	0·2984	0·07738	0·5064	0·07930
Essigäther	0·2738	0·08700	0·5274	0·00464
Benzol	0·2237	0·10228	0·3798	0·14400

Wie man sieht, geht die spezifische Wärme im gasförmigen Zustande der der Flüssigkeiten einigermassen parallel, sowohl was die Grösse, als auch die Änderung mit der Temperatur anbetrifft; eine genaue Proportionalität findet indessen nicht statt. Die allgemeinen Resultate sollen alsbald im Zusammenhange mit denen anderer Forscher besprochen werden.

10. **Spezifische Wärme bei konstantem Volum.** Die spezifische Wärme der Gase bei konstantem Volum ist früher wiederholt direkt zu bestimmen versucht worden, doch ohne Erfolg, weil durch die Notwendigkeit, die Gase in eine hinlänglich feste Hülle einzuschliessen, soviel anderweitige Substanz an der Erwärmung und Abkühlung teilnimmt, dass auf das Gas nur ein geringer Bruchteil der Wirkung kommt. So zeigt z. B. Dulong, dass bei den zahlreichen Versuchen von Delarive und Marcet das Verhältnis der Wärmekapazitäten zwischen Gas und Hülle wie 1 : 126, später 1 : 55 ist, dass also jeder Versuchsfehler in demselben Masse sich

---

[1]) Wied. 2, 195. 1877. [2]) Bei Wiedemann hat α nur den halben Wert der Änderung der spezifischen Wärme.



auf das Resultat, die Wärmekapazität des Gases wirft. Unter solchen Umständen ist aber eine Messung illusorisch.

Man ist daher auf andere Mittel angewiesen, das fragliche Datum kennen zu lernen, und hat dieselben in der Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volum gefunden, wie dasselbe sich aus den Änderungen der Temperatur durch plötzliche Änderungen des Volums in gleich zu erörternder Weise berechnen lässt. Die Idee dazu rührt von Laplace her,[1]) der durch die Abweichung zwischen der von Newton theoretisch berechneten Formel für die Geschwindigkeit des Schalles und der Erfahrung dazu geführt wurde. Nach Newton ist nämlich die Geschwindigkeit u einer fortschreitenden Welle in irgend einem Medium gegeben durch die Quadratwurzel des Verhältnisses zwischen der Änderung des Druckes dp und der zugehörigen Änderung der Dichte $d\varrho$; messen wir, wie gewöhnlich, den Druck nach Gravitationseinheiten, so muss noch der Faktor g, die Intensität der Schwere, hinzugefügt werden. Wir haben demgemäss $u = \sqrt{g \frac{dp}{d\varrho}}$.[2]) Nun wurde bis auf Laplace das Verhältnis $\frac{dp}{d\varrho}$ aus dem Boyleschen Gesetze, dem man die Form $\frac{p}{\varrho} = \text{konst.}$ geben kann, berechnet; differenziert man, so kommt $\frac{dp}{d\varrho} = \frac{p}{\varrho}$ und die Formel für die Schallgeschwindigkeit wird $u = \sqrt{g \frac{p}{\varrho}}$. Laplace machte zuerst darauf aufmerksam, dass bei den sehr schnellen Volumänderungen, welche die Luft durch die Schallschwingungen erfährt, das Boylesche Gesetz gar keine Geltung habe, indem beim Komprimieren die Luft sich erwärmt und daher ihr Druck stärker, als proportional der Dichte zunimmt; das Umgekehrte gilt für die Ausdehnung. Das Verhältnis $\frac{dp}{d\varrho}$ ist also in Wirklichkeit grösser, als es nach dem Boyleschen Gesetze wäre. Die mechanische Wärmetheorie ergiebt nämlich (S. 214), wenn die Kompressionen und Dilationen adiabatisch, d. h. so erfolgen, dass keine Wärme dabei abgegeben wird, statt der Beziehung $\frac{p}{p_1} = \frac{v_1}{v}$ die andere $\frac{p}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^k$, wo k das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volum ist.

[1]) Mécan. céleste V, 123.

[2]) Clausius, mech. Wärmetheorie 52, 1876.

Differenziert man, so erhält man leicht, indem man für das Verhältnis der Volume das umgekehrte der Dichten einführt, $v_1 : v = \varrho : \varrho_1$, $\frac{dp}{d\varrho} = k\frac{p}{\varrho}$, woraus $u = \sqrt{kg\frac{p}{\varrho}}$ und $k = \frac{u^2 \varrho}{gp}$ folgt. Es ist somit möglich, aus der Geschwindigkeit des Schalls den Wert k des Verhältnisses der spezifischen Wärmen abzuleiten.

11. **Andere Bestimmungen von k.** Zunächst hatte Laplace die Richtigkeit seiner Korrektur dadurch nachzuweisen, dass er nach irgend welchen anderen Methoden k bestimmte, und zeigte, wie durch Einführung dieser Grösse die theoretische Formel richtige Werte für die Schallgeschwindigkeit gab. Er benutzte dazu die Versuche von Clément und Desormes [1]) und veranlasste Gay-Lussac und Welter zur Wiederholung derselben. [2]) Die erstgenannten Autoren hatten in einem grossen Ballon die Luft etwas verdünnt, ihren Druck gemessen und sie durch plötzliches Öffnen eines Hahnes mit der Aussenluft in Verbindung gesetzt. Dadurch stellte sich im Inneren der dem Barometerstande entsprechende Druck her. Der Hahn wurde alsbald geschlossen; das Manometer am Ballon blieb aber nicht in Ruhe, sondern zeigte eine allmähliche Abnahme unter den Atmosphärendruck, bis es bei einem Unterdruck stehen blieb, der kleiner war, als der anfängliche. Die Ursache dieses Verhaltens ist leicht zu begreifen; durch die plötzliche Zusammendrückung beim Eindringen der Aussenluft wurde der Inhalt des Ballons erwärmt und dessen Druck erhöht; später kühlte sich das Gas ab, wodurch die schliesslich wieder eintretende Druckverminderung bedingt wurde.

Die Theorie dieses Versuches wird besser an der abgeänderten Form entwickelt, welche Gay-Lussac und Welter demselben gaben, und welche von allen späteren Experimentatoren beibehalten worden ist; man beginnt nämlich nicht mit verdünnter, sondern mit komprimierter Luft. Die Erscheinung verläuft dann ganz analog; nach dem momentanen Öffnen des Hahns und der Ausgleichung des Druckes zeigt sich weiterhin ein Ansteigen des Manometers, einer Druckzunahme entsprechend. Nennen wir den Barometerzustand b, den anfänglichen Druck $b + h$, und den nach vollständigem Temperaturausgleich stattfindenden Enddruck $b + h'$, so gilt für die Beziehungen zwischen Druck und Volum die oben (S. 214) entwickelte Formel der adiabatischen Zustandsänderung $p : p' = v'^k : v^k$ oder $k = \frac{\lg p_1 - \lg p}{\lg v - \lg v_1}$, und zwar haben wir dieselbe auf die beiden Zu-

---

[1]) Journ. de Phys. 89, 333. [2]) Méc. cél. V, 123.



stände anzuwenden, in welchen das Gas sich unmittelbar vor und unmittelbar nach dem Öffnen des Hahns befindet. Für den ersten Zustand ist der Druck $p = b + h$ und das Volum das des Ballons, für den zweiten Zustand ist der Druck $p' = b$. Das Volum ist unbekannt, da ein Teil des Gases ausgetreten ist. Indessen gelingt es doch, dasselbe zu bestimmen, wenn wir den Gasinhalt wieder auf die frühere Temperatur bringen und den alsdann eintretenden Druck $p + h'$ bestimmen. Dann können wir das Boylesche Gesetz anwenden, und die Volume umgekehrt proportional den zugehörigen Drucken setzen $v : v' = p + h' : p + h$. Da nun $\lg v - \lg v' = \lg \frac{v}{v'}$, so können wir dafür substituieren $\lg(b + h) - \lg(b + h)$ und gewinnen zur Bestimmung von k die Gleichung

$$k = \frac{\lg b - \lg(b + h)}{\lg(b + h') - \lg(b + h)}$$

So fanden z. B. Gay-Lussac und Welter $b = 757$, $h = 16{\cdot}36$, $h' = 4{\cdot}44$ und daraus $k = 1{\cdot}376$.

Nach dieser Methode sind in der Folge zahlreiche Beobachtungen angestellt worden, deren Einzelheiten nicht hierher gehören; Masson, Weisbach, Hirn, Cazin und zuletzt Röntgen haben das Verfahren nach allen Seiten ausgebildet; der zuverlässigste Wert scheint der von Röntgen, $1{\cdot}4053$ für Luft zu sein. Wenn wir denselben in die von Laplace korrigierte Gleichung $u = \sqrt{\frac{kgp}{\varrho}}$ einführen, so erhalten wir $u = \sqrt{\frac{1{\cdot}4053 \times 918{\cdot}024 \times 1033{\cdot}3}{0{\cdot}001293}} = 331{\cdot}8$ Meter, während die Schallgeschwindigkeit in der Luft von Moll und van Beek $= 332{\cdot}7$, von den französischen Akademikern $= 331{\cdot}2$, von Bravais und Martins $= 332{\cdot}4$ und von Regnault $= 330{\cdot}7$ beobachtet worden ist. Die Übereinstimmung ist vorzüglich zu nennen.

12. **Akustische Bestimmungen von k.** Durch die Bestätigung der Formel von Laplace ist für die Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen eine Methode gewonnen worden, welche an Bequemlichkeit die von Clément und Desormes weit übertrifft, und in zahlreichen Fällen anwendbar ist, in denen die letztere versagt.

Sie ist von Dulong[1]) noch in ziemlich ungefüger Form angewendet worden, indem derselbe innerhalb eines grossen, mit dem fraglichen Gase gefüllten Kastens eine Orgelpfeife anblies und deren Tonhöhe am Monochord bestimmte. Unvergleichlich viel einfacher und schärfer ist die

---

[1]) Ann. ch. ph. 41, 113. 1829 und Pogg. 16, 438. 1829.

Methode in den Händen Kundts geworden, der die Wellenlängen, welche der Schallgeschwindigkeit proportional sind, direkt messen lehrte.[1]) Kundts Verfahren besteht darin, dass man durch Anreiben eines Glasstabes dessen Longitudinalton erzeugt und ein Ende desselben innerhalb einer mit dem zu untersuchenden Gase gefüllten Glasröhre schwingen lässt. Das Gas geräth alsdann auch seinerseits in stehende Schwingungen, die mit denen des Glasstabes isochron sind und eine solche Intensität besitzen, dass sie in der Röhre befindliche Pulver von den Stellen stärkster Bewegung, den Schwingungsbäuchen, zu denen, an welchen das Gas in Ruhe ist, den Schwingungsknoten, hinführen. Nach dem Aufhören des Tones findet man das Pulver (Lycopodium oder feiner Quarzsand, auch Korkfeilicht) zu regelmässigen Figuren angeordnet, deren Länge einer halben Welle entspricht. Da die Wellenlängen den Schallgeschwindigkeiten direkt proportional sind, so erhält man durch Messung der Staubfiguren, die man durch denselben Stab einmal in Luft und sodann in dem Gase erzeugt, das Verhältnis der betreffenden Schallgeschwindigkeiten, und mit Hülfe der letzteren nach der Formel $u = \sqrt{\frac{kgp}{\varrho}}$ den Wert k für das fragliche Gas. Kundt stiess anfänglich auf grosse Schwierigkeiten beim Vergleich verschiedener Gase; dieselben liessen sich jedoch heben.

13. **Quecksilberdampf.** Erwägungen spezieller Natur, die alsbald besprochen werden sollen, veranlassten Kundt zunächst, in Gemeinschaft mit E. Warburg die Grösse k für Quecksilbergas zu bestimmen. Zu diesem Zweck war der Apparat ganz aus Glas gefertigt, mit gewogenen Mengen Quecksilber beschickt und dann vollkommen luftleer gepumpt. Zur Verwendung gelangten drei Röhren, deren Quecksilberinhalt so gewählt worden war, dass in der einen bei der Versuchstemperatur von 300—350° der Quecksilberdampf von seinem Sättigungspunkte sehr weit entfernt war, in der zweiten nahezu gesättigt, und in der dritten vollständig gesättigt, so dass noch eine Portion Quecksilber im flüssigen Zustande vorhanden blieb. Zur Berechnung von k ist die oben angegebene Formel so benutzt worden, dass man das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten, resp. Wellenlängen in der Luft und im Quecksilbergas bestimmte; wir haben $u:u' = l:l' = \sqrt{\frac{kgp}{\varrho}} : \sqrt{\frac{k'gp'}{\varrho'}}$, wobei sich die gestrichelten Grössen auf Quecksilber beziehen sollen. Die Drucke pp′ brauchen nicht beobachtet zu werden; da nämlich bei konstanter Tem-

[1]) Pogg. 127, 497. 1866 und ib. 135, 337 u. 527. 1868.



peratur p und ϱ proportional sind, so ist, wie bekannt, die Schallgeschwindigkeit vom Druck allein nicht abhängig, wohl aber von der Temperatur, mit welcher sich auch das Verhältnis $\frac{p}{\varrho}$ ändert. Wir können also für ϱ und ϱ' die gewöhnlichen Gasdichten, 1 und 6·9783 einführen; die Drucke p und p′ sind dann, mit Rücksicht auf die Temperatur $76(1+\alpha t)$ und $76(1+\alpha t')$. Dadurch erhalten wir

$$\frac{k'}{k} = \left(\frac{l'}{l}\right)^2 \frac{1+\alpha t}{1+\alpha t'} \times 6\cdot 9783.$$

Die Temperatur des Quecksilbergases wurde mit dem Luftthermometer gemessen. Kundt und Warburg erhielten folgende Zahlen:

Apparat			
Apparat	I	10 Versuche	$k':k = 1\cdot 1865$
„	II	5 „	$k':k = 1\cdot 1860$
„	III	1 Versuch	$k':k = 1\cdot 1865.$

Setzt man k für Luft nach Röntgen gleich 1·405, so folgt für Quecksilber $k' = 1\cdot 666$. Der merkwürdig grosse Wert wird später eingehend besprochen werden.

14. **Bestimmungen von Wüllner, Strecker und P. A. Müller.** Nach der Methode von Kundt hat Wüllner den Einfluss der Temperatur auf die Grösse k bestimmt;[1]) Strecker hat die Verbindungen des Chlors, Broms und Jods, bei denen sich Anomalien zeigten, einer speziellen Untersuchung unterzogen.[2])

Die Bestimmungen von P. A. Müller[3]) sind nach einer besonderen Methode ausgeführt, welche sich zwar prinzipiell einigermassen an das akustische Verfahren anschliesst, dennoch aber eine spezielle Theorie erfordert. Sie ist von Assmann[4]) angegeben, jedoch nicht ausgenutzt worden, und besteht darin, dass man in den unteren Bug einer U-Röhre Quecksilber bringt, dasselbe durch einen Stoss in Schwingungen versetzt, und letztere einmal zählt, während die Schenkel oben offen sind, das andere Mal, während sie mit kugelförmigen Aufsätzen versehen sind, die das zu untersuchende Gas enthalten. Es finden nämlich im letzteren Falle in den Kugeln adiabatische Kompressionen und Dilatationen statt, die die Schwingungsdauer verkleinern; insofern erinnert die Methode an die akustische. Die Theorie dieser Schwingungen will ich nicht ausführlich mitteilen; es genügt die Endformel $k = \left(\frac{T^2}{T'^2} - 1\right)\frac{2V_1 V_2}{qh(V_1+V_2)}$.

[1]) Wied. 4, 320. 1878.
[2]) Wied. 13, 20. 1881 und ib. 17, 85. 1882.
[3]) Wied. Ann. 18, 94. 1882.
[4]) Pogg. 85, 1. 1852.

Darin bedeutet T die Schwingungsdauer der freien Quecksilbermasse, T_2 dieselbe unter dem Einfluss des Gases, V_1 und V_2 die Volume der beiden Kugeln, oder vielmehr die ganzen, vom Gas erfüllten Räume, q den Querschnitt des U-Rohrs und h den Druck in Millimetern Quecksilber. Die Schwingungsdauern wurden mit Hülfe eines elektrischen Registrierapparates bis auf $\frac{1}{1000}$ Sekunde aufgeschrieben.

Die nachfolgende Tabelle enthält die Resultate dieser, sowie älterer Bestimmungen der Grösse k. Die beigesetzten Buchstaben bezeichnen die Autoren und zwar D Dulong, M Masson, C Cazin, R Regnault, Rt Röntgen, W Wüllner, St Strecker, Ma Martini, Ml Müller. Von den beiden bei Wüllner angegebenen Werten gilt der erste für 0°, der zweite für 100°.

Quecksilber Hg 1·666 Kundt
Sauerstoff O_2 1·415 D 1·401 M 1·410 C 1·402 R 1·403 Ml
Stickstoff N_2 — 1·401 M 1·410 C 1·41 R
Wasserstoff H_2 1·407 D 1·401 M 1·410 C 1·400 R 1·385 Rt
Kohlenoxyd CO 1·428 D 1·409 M 1·410 1·403, 1·395 W
Stickoxyd NO 1·343 D 1·390 M 1·40 R
Chlorwasserstoff HCl 1·39 St 1·392 M 1·40 R
Bromwasserstoff HBr 1·43 St 1·365 Ml
Jodwasserstoff HJ 1·40 St
Chlor Cl_2 1·32 St 1·34 Ma
Brom Br_2 1·29 St
Jod J_2 1·31 St
Chlorjod JCl 1·32 St
Bromjod JBr 1·33? St

Kohlensäure CO_2 1·339 D 1·274 M 1·291 C 1·268 R 1·305 Rt 1·311, 1·282 W 1·265 Ml
Stickoxydul N_2O 1·267 M 1·285 C 1·268 R 1·310, 1·272 W
Schweflige Säure SO_2 1·248 M 1·256 R 1·256 Ml
Schwefelwasserstoff H_2S 1·258 M 1·312 R 1·276 Ml
Schwefelkohlenstoff CS_2 1·189 Ml

Ammoniak NH_3 1·300 M 1·328 C 1·300 N 1·317, 1·277 W

Methan CH_4 1·315 M 1·265 R 1·316 Ml
Methylenchlorid CH_2Cl_2 1·119 Ml
Chloroform $CHCl_3$ 1·199 Ml

Aethylen C_2H_4 1·240 D 1·257 M 1·257 C 1·245, 1·187 W 1·243 Ml
Aldehyd C_2H_4O 1·146 Ml
Aethylchlorid C_2H_5Cl 1·126 Ml

Bichloräthan	$C_2H_4Cl_2$	1·085 Ml
Trichloräthan	$C_2H_3Cl_3$	1·037 Ml
Methyläther	C_2H_6O	1·113 Ml
Methylal	$C_3H_8O_2$	1·094 Ml
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	1·0287 Ml

Wie man aus dem Vergleich der von den einzelnen Autoren für dasselbe Gas angegebenen Zahlen ersieht, weichen die Bestimmungen noch stark von einander ab. Zum Teil sind daran Temperaturunterschiede schuld, welche, wie man aus Wüllners Daten ersieht, zuweilen einen bedeutenden Einfluss haben, zum Teil wohl auch mangelnde Reinheit der Gase. Auch haben die wenigsten Autoren die Dichte ihrer Gase selbst bestimmt, sondern meist ältere, zuweilen wenig zuverlässige Angaben benutzt. Schliesslich mögen den experimentellen Methoden noch mancherlei Schwierigkeiten anhaften.

Im allgemeinen erweist sich das Verhältnis der spezifischen Wärmen mit steigender Anzahl der Atome in der Molekel abnehmend. Es ist also die zu innerer Arbeit verbrauchte Wärmemenge um so grösser im Verhältnis zu derjenigen, die für die äussere Arbeit dient, je grösser die Zahl der Atome in der Molekel ist. Indessen ist diese Regel nicht dahin zu erweitern, dass die Zahl k nur von der Zahl der Atome abhängt. Speziell bei den aus zwei Atomen bestehenden Gasen erweisen sich allerdings die Werte für k ziemlich übereinstimmend gleich 1·40 bei O_2, N_2, H_2, CO, NO, HCl, HBr, HJ, sie sind aber viel kleiner bei den gleichfalls zweiatomigen Cl_2, Br_2, J_2, JCl und JBr, wo sie sich um 1·30 bewegen. Speziell die Halogene zeigen die Eigenschaft, den Wert von k herabzudrücken, wie man das an den Chlorsubstitutionsprodukten des Methans und Aethans deutlich sieht. Dadurch wird jeder Versuch, die fragliche Grösse allein auf Grundlage der Zahl der Atome in der Molekel zu berechnen, von vornherein abgeschnitten.

Behufs genauerer Erwägung der Bedeutung, welche die Werte des Verhältnisses der spezifischen Wärmen besitzen, soll die Molekulartheorie der Gase, die schon zu so vielen Aufschlüssen geführt hat, wiederum herangezogen werden.

15. **Energie der Gase.** Da wir oben (S. 184) den Druck der Gase durch die lebendige Kraft ihrer Molekeln erklärt haben und gegenwärtig die Wärme auf dieselbe Ursache zurückführen, so muss zwischen beiden Grössen ein inniger Zusammenhang nachweisbar sein. Wir hatten oben (S. 184) für den Druck den Wert $pv = \frac{2}{3} nm \frac{c^2}{2}$ gefunden und gleich-

zeitig die Temperatur proportional $m\frac{c^2}{2}$ gesetzt. Erwärmen wir 1 g Luft von 0° auf 1° C, so vergrössert sich bei konstantem Volum der Druck p um $\frac{1}{273}$, somit auch $\frac{2}{3}\,nm\frac{c^2}{2}$ um den gleichen Teil. Da das Volum von 1 g Luft bei 0° und 76 cm Druck 773·3 kcm und der Druck p in Gravitationseinheiten 1033·3 g pro cm² beträgt, so ist der Wert von $pv = \frac{2}{3}\,nm\frac{c^2}{2}$ gleich $773 \cdot 3 \times 1033 \cdot 3$, und seine Zunahme für 1° C $\frac{1}{273}$ davon, nämlich 2927 g.cm. Letzterer Wert beträgt in Wärmeeinheiten oder Calorien $\frac{2927}{42355} = 0 \cdot 0693$, da 42355 g.cm gleich einer Wärmeeinheit sind. Wenn die spezifische Wärme der Luft bei konstantem Volum nur durch die Zunahme der lebendigen Kraft der fortschreitenden Molekularbewegung bedingt wäre, so müsste die Zahl $\frac{3}{2} \times 0 \cdot 0693$ oder 0·1040 den Werth derselben ausdrücken. Nun giebt die Beobachtung statt dessen 0·1683 für die spezifische Wärme der Luft bei konstantem Volum.

Der Unterschied beider Zahlen führt zu der Frage, ob wir Grund haben, die gesamte, in einem Gase vorhandene Energie ausschliesslich in der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung zu suchen. Wenn die Gasmolekeln ausdehnungslose Punkte wären, so liesse sich freilich keine andere Form mechanischer Energie im Gase denken, und dann müsste die spezifische Wärme aller Gase bei konstantem Volum den Wert 0·1040 haben. Sind dagegen die Gasmolekeln räumlich ausgedehnt, so kommen offenbar zu den fortschreitenden auch noch rotatorische Bewegungen der Molekeln, welche gleichfalls eine bestimmte Energiemenge repräsentieren. Die Zahl 0·1040 ist also das Minimum der spezifischen Wärme bei konstantem Volum; hat ein Gas eine grössere, so ist das ein Beweis dafür, dass die Molekeln desselben räumlich ausgedehnt sind.

16. **Satz von Clausius.** Für die elementaren Gase Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff ist nun sowohl die spezifische Wärme C_v bei konstantem Druck, wie auch das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen unabhängig von der Temperatur gefunden worden, woraus folgt, dass auch die spezifische Wärme C_p bei konstantem Volum nicht von der Temperatur abhängt. Auf Grund dieser Erfahrung lässt sich zeigen, dass die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung stets ein bestimmter unveränderlicher Bruchteil der gesamten Energie ist. Vermehrt man also z. B. auf irgend eine Weise in einem Gase ausschliesslich die fortschreitende Bewegung, so findet alsbald eine Ausgleichung in dem Sinne statt, dass auf Kosten der fortschreitenden Energie die Rotations- resp. Vibrations-

energie der Molekeln sich vergrössert, bis wieder das konstante Verhältnis hergestellt ist.

Oben wurde gezeigt, dass der Unterschied der spezifischen Wärme bei konstantem Druck und der bei konstantem Volum gleich ist dem Wärmeäquivalent der mechanischen Arbeit, welche 1 g Gas leisten muss, wenn es sich beim Druck einer Atmosphäre zwischen 0° und 1° ausdehnt; gleichzeitig ergab sich der numerische Wert dieser Arbeit als das Produkt von Druck und Volumvermehrung, für die Erwärmung von 0° auf 1° zu $p \cdot \frac{v}{273}$, so dass wir setzen können $C_p - C_v = \frac{1}{273} \cdot pv$. Nun war für den Wert pv der Ausdruck $\frac{2}{3} mn \frac{c^2}{2}$ gefunden worden (vgl. S. 184), oder, wenn wir zur Abkürzung die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung $mn \frac{c^2}{2}$ gleich K setzen, $pv = \frac{2}{3} K$. Wir haben daher $C_p - C_v = \frac{1}{273} \cdot \frac{2}{3} K$.

Ferner ist die gesamte im Gase enthaltene Energie nichts als die Summe der Wärmemengen, welche dem Gase vom absoluten Nullpunkt der Wärme $-273°$ ab hat zugeführt werden müssen, um ihm die augenblickliche Temperatur zu geben; das Volum soll dabei konstant gedacht sein, damit keine Energie in Form von Arbeit nach aussen tritt. Daher lässt sich die gesamte Energie als Produkt der spezifischen Wärme bei konstantem Volum c mit der absoluten Temperatur T auffassen; es ist das, da die spezifische Wärme von der Temperatur nicht abhängt, nur ein anderer Ausdruck für das eben Gesagte. Die Zunahme der gesamten Energie, die wir H nennen wollen, beträgt also zwischen 0° und 1° $\frac{1}{273}$ H und ist gleich der spezifischen Wärme C_v, so dass wir haben $C_v = \frac{1}{273}$ H. Kombinieren wir das mit der oben gefundenen Gleichung $C_p - C_v = \frac{1}{273} \cdot \frac{2}{3} K$, so folgt die von Clausius gegebene Beziehung

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}\left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right).$$

Der Satz ist an die Unveränderlichkeit der spezifischen Wärme bei konstantem Druck sowie bei konstantem Volum gebunden und verliert seine Geltung, sowie diese Voraussetzung nicht mehr stattfindet, d. h. er gilt nur für wenige Gase. Trotzdem ist er von grosser Bedeutung, da er uns eine Anschauung für den Vorgang der Wärmeentwicklung bei chemischen Verbindungen liefert, die später dargelegt werden soll.

17. Die Verhältniszahl k. Wir können die Gleichung von Clausius alsbald dazu benutzen, die äussersten Werte des Verhältnisses der spezi-

fischen Wärmen $\frac{C_p}{C_v} = k$ zu bestimmen. Im Falle die Gasmolekeln ausdehnungslose Punkte sind, kann im Gase, wie oben bemerkt, die Energie nur in Form fortschreitender Bewegung vorhanden sein; es ist also $K = H$ und daher $\frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{2}{3}$, woraus $\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1 \cdot 667$ folgt. Können dagegen die Molekeln ausser der fortschreitenden Bewegung noch andere ausführen, so muss H, die gesamte Energie, grösser sein als k, die fortschreitende. Dann ist $\frac{C_p - C_v}{C_v} < \frac{2}{3}$ und $\frac{C_p}{C_v} < 1 \cdot 667$. Die Verhältniszahl k muss unterhalb des Wertes 1·667 liegen, und zwar um so mehr, je grösser der Anteil der intramolekularen Energie ist.

Beim Quecksilbergase, dessen Molekeln schon früher (S. 170) als wahrscheinlich einatomig erkannt worden sind, ist nun in der That $k = 1 \cdot 666$ gefunden worden. Es ist dies eins der überraschendsten Zusammentreffen von zwei auf ganz verschiedenen Gebieten gewonnenen Deduktionen. Schon 1867 hat A. Naumann den denkbar grössten Wert des Verhältnisses der spezifischen Wärmen zu 1·667 für Gase mit einatomigen Molekeln berechnet und die Vermutung aufgestellt, dass beim Quecksilber dieser Fall realisiert sein könne, da das Avogadrosche Gesetz in Rücksicht auf das aus anderen Gründen festgestellte Atomgewicht und die direkt beobachtete Dampfdichte dieses Metalles zur Annahme einatomiger Quecksilbermolekeln hinführt.

Weniger befriedigend sind die theoretischen Untersuchungen über die Verhältniszahl k für Gase mit mehreren Atomen in der Molekel ausgefallen. Dieselben führen auf spezielle Annahmen in bezug auf die Gestalt der Atome und die Gesetze, nach welchen ihre Wechselwirkung von der Entfernung abhängt. So hat Boltzmann Werte abgeleitet,[1] welche k annimmt in dem Falle, wo die Molekeln starre Kugeln, Rotationskörper oder beliebig gestaltete Körper sind, während Pilling[2] zwischen den Atomen der Molekeln Kräfte annahm, welche der umgekehrten 6. Potenz der Entfernung proportional sind. Man kann nicht sagen, dass diese Untersuchungen eine erhebliche Förderung zu Wege gebracht haben, so dass ich auf ihre Darlegung verzichten darf.

18. **Stöchiometrische Beziehungen der spezifischen Wärmen der Gase.** Bei Gasen sind die stöchiometrisch vergleichbaren Quantitäten den Gesetzen von Gay-Lussac und Avogadro gemäss durch gleiche Volume gegeben; man wird also auch die spezifischen Wärmen auf solche zu be-

---

[1]) Pogg. 160, 175. 1877. [2]) Dissert. Jena 1876.



ziehen haben. Die drittletzte und letzte Kolumne der Tabelle auf S. 216 gestattet einen solchen Vergleich.

Die spezifischen Wärmen von O_2, N_2, H_2, NO, CO und HCl, lauter zweiatomigen Gasen, ergeben sich nahezu gleich; auch erweist sich nach der Tabelle die Zahl k bei denselben Gasen ebenfalls übereinstimmend. Bei diesen Gasen ist also sowohl die gesamte Energie, wie auch die Energie der fortschreitenden Bewegung der Molekeln dieselbe bei gleicher Temperatur.

Zieht man die aus mehreren Atomen zusammengesetzten Gase in betracht, so werden die Verhältnisse viel verwickelter; die Versuche, dieselben aufzuklären, haben noch nicht zum Ziele geführt. Clausius nahm früher an, dass die Wärmekapazität der zusammengesetzten Gase, bezogen auf gleiche Volume, proportional der Anzahl der Atome in der Molekel sei; indessen ergab sich auf diese Weise die berechnete Wärmekapazität erheblich grösser, als die beobachtete. Das umgekehrte Verhalten liesse sich allenfalls erklären, dagegen bietet diese Beziehung beträchtliche Schwierigkeiten, die nicht überwunden sind.

Einen anderen Weg schlug A. Naumann ein,[1] indem er denjenigen Anteil des Wärmeinhaltes eines Gases berechnete, welcher nachbleibt, wenn man die Energie der fortschreitenden Molekularbewegung, so wie die zur Ausdehnung verbrauchte Arbeit von der gesamten Energie in Abzug bringt. Er nannte diesen Anteil Atombewegungswärme, indem er sich denselben in der Form von Bewegungsenergie der Atome innerhalb der Molekel dachte, und zwar so verteilt, dass auf jedes Atom ein gleicher Bruchteil entfällt. Rechnet man diese Anteile für H_2, NO, CO, HCl, H_2S, NH_3, CH_4, C_2H_4 aus, so ergeben sie sich zwischen 0·0310 und 0·0377 schwankend, im Mittel zu 0·0340. Naumann identifiziert diesen Wert mit der Hälfte des früher berechneten (S. 226) Wertes für die Ausdehnungsarbeit (der Differenz $C_p - C_v$), 0·0692, und setzt $a = 0{\cdot}0340$; er gelangt dadurch zu folgendem Werte für die spezifische Wärme bei konstantem Volum: Molekularbewegungswärme $0{\cdot}1038 = 3a$

dazu: Atomenbewegungswärme $= na$

also $C_v = (3 + n)\ 0{\cdot}0340$.

Für konstanten Druck tritt noch die Ausdehnungswärme $0{\cdot}0692 = 2a$ dazu, so dass $C_p = (5 + n)\,0{\cdot}0340$; n ist die Zahl der Atome in der Molekel. Das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen ist

$$k = \frac{5 + n}{3 + n}$$

[1]) L. A. 142, 265. 1867.

also für einatomige Gase ($n = 1$) 1·667, für zweiatomige 1·400, für dreiatomige 1·333 u. s. w.

Die nach diesen Formeln berechneten spezifischen Wärmen stimmen nur zum Teil mit den beobachteten, zum grossen Teil weichen sie stark ab. Dabei muss jedoch hervorgehoben werden, dass sie fast immer kleiner sind, als die beobachteten, so dass die Abweichungen eher erklärt werden zu können Aussicht haben, als die entgegengesetzten der Buff-Clausiusschen Hypothese. Auch die berechneten Werte für k stimmen zum Teil recht gut.

Indessen ist schon oben (S. 225) darauf hingewiesen worden, dass eine Theorie der spezifischen Wärme der Gase, welche nur auf die Zahl, nicht aber auf die Natur der elementaren Atome Rücksicht nimmt, keine Aussicht auf Erfolg hat, da speziell der Gehalt an Chlor, Brom oder Jod dahin wirkt, die spezifische Wärme grösser und den Wert k kleiner werden zu lassen, als sie bei anderen Gasen mit gleich viel Atomen in der Molekel sich ergeben. Dazu ist die Annahme, dass die „Atomenbewegungswärme" zu gleichen Anteilen auf die Einzelatome entfalle, unbewiesen und wohl auch unwahrscheinlich; ebenso ist die Gleichsetzung der Ausdehnungswärme mit 2a nicht weiter begründet, als in der, bis auf weiteres nur zufällig zu nennenden, annähernden numerischen Übereinstimmung. Wenn daher auch nicht in Abrede gestellt werden soll, dass auf dem von Naumann eingeschlagenen Wege das Ziel erreicht werden könnte, so muss doch gesagt werden, dass es zur Zeit noch nicht erreicht ist.

O. E. Meyer hat den Satz aufgestellt, dass die mittlere auf ein einzelnes Atom entfallende Energie stets kleiner ist, als die Energie der fortschreitenden Bewegung der Molekel.[1]) Auch diese Regel erleidet Ausnahme bei mehreren Chlorverbindungen.

Im Übrigen schwankt der Anteil zwischen 0·3 und 0·8 auch bei Stoffen, die nur C, O und H enthalten.

So fruchtbar die in diesem Kapitel besprochenen Untersuchungen für die Physik gewesen sind, so wenig stöchiometrische Ausbeute gewähren sie. Voraussichtlich wird erst die Rücksicht auf die individuelle Natur der Gase, speziell auf die Grösse der molekularen Dimensionen und Anziehungen (die Konstanten a und b der van der Waalsschen Formel) die Möglichkeit gewähren, die einzelnen Anteile im gesamten Wärmeinhalt der Gase vollkommen zu sondern.

---

[1]) Theorie der Gase S. 90.

Fünftes Kapitel. Die optischen Eigenschaften der Gase.

A. Emission und Absorption.

1. **Das Gesetz von Kirchhoff.** Von G. Kirchhoff[1]) ist im Jahre 1860 der wichtige Satz ausgesprochen worden, dass jeder Körper die Lichtstrahlen in demselben Verhältnis aussendet, in welchem er sie absorbiert. Hat somit ein Stoff bei irgend einer bestimmten Temperatur die Beschaffenheit, dass er grosse Mengen einer bestimmten Strahlgattung auszusenden vermag, so ist diese Eigenschaft untrennbar mit der anderen verbunden, dass er auf ihn fallende Strahlen derselben Art sehr reichlich aufnimmt, ohne sie durchzulassen. Kirchhoff beweist seinen Satz ganz allgemein durch ziemlich komplizierte mathematische Betrachtungen; indessen lässt sich auch ohne diese wenigstens die Notwendigkeit einer Proportionalität zwischen Emission und Absorption einsehen. Jeder Körper steht nämlich mit seiner Umgebung in fortwährendem Strahlenaustausch, indem er derselben beständig Strahlen solcher Art, wie er sie auszusenden vermag, zuschickt, und seinerseits Strahlen von sehr verschiedenartiger Beschaffenheit zugesandt erhält, die er zum Teil reflectiert, zum Teil aufnimmt und alsdann entweder durchlässt oder absorbiert. Diese Wechselwirkung führt, wenn das ganze System sich selbst überlassen bleibt, schliesslich zu einem Gleichgewicht von Empfang und Abgabe, das wir im allgemeinen Temperaturgleichgewicht nennen, indem die Strahlen des Lichtes und der Wärme, wie bekannt, vollkommen gleicher Natur sind. Dies Gleichgewicht ist nun ganz unabhängig von der gegenseitigen Lage der einzelnen Teile des Systems und wird nicht gestört, wenn diese geändert wird. Da hierbei jedenfalls die Anteile, welche jeder Körper von den Strahlen jedes anderen erhält, geändert werden, so folgt, dass jeder Teil eines im Gleichgewicht befindlichen Systems von allen auf ihn fallenden Strahlen genau nur solche und soviele verschluckt, als er aussendet; anderenfalls müsste er in einer gleich temperierten Umgebung seine Temperatur nicht beibehalten, sondern kälter oder wärmer werden, je nachdem die Emission die Absorption überwiegt oder umgekehrt. Das Kirchhoffsche Gesetz ist also eine unmittelbare Konsequenz der Thatsache, dass das Temperaturgleichgewicht eines abgeschlossenen Systems von der gegenseitigen Lage der Teile nicht abhängt.

2. **Spektralanalyse.** Die wichtigste Anwendung, welche von der Beschaffenheit des emittierten Lichtes gemacht wurde, ist die von Bunsen

[1]) Pogg. 109, 275. 1860.



und Kirchhoff[1]) herrührende Spektralanalyse. Das Licht glühender Gase ist im allgemeinen wesentlich von dem verschieden, welches von festen und flüssigen Körpern hervorgebracht wird, indem es meist nicht aus Strahlen aller Wellenlängen besteht, wie bei diesen, sondern aus wenigen von bestimmter Wellenlänge, die von der Natur des strahlenden Gases abhängen und für dasselbe charakteristisch sind. Zerlegt man solches Licht mit dem Prisma oder Interferenzgitter, so erhält man statt eines ununterbrochenen Spektralbandes, wie es glühende feste Körper geben, eine kleinere oder grössere Zahl leuchtender Linien auf dunklem Grunde. Man erhält diese Spektrallinien schon bei Anwesenheit ausserordentlich geringer Mengen des fraglichen Stoffes, so dass man auf diesem Wege noch Mengen entdecken kann, die sich jeder anderen Art qualitativen Nachweises entziehen. Dazu kommt, dass die Spektralerscheinungen gleichzeitig vorhandener verschiedener Stoffe sich gegenseitig in keiner Weise stören; die Spektra superponieren sich einfach und man sieht die den verschiedenen Stoffen zugehörigen Linien gleichzeitig neben einander; dadurch ist man der zeitraubenden Trennung der einzelnen Stoffe überhoben.

Die praktische Ausführung derartiger Versuche geschieht mit Hülfe eines Spektralapparates. Das zu untersuchende Licht tritt zunächst in einen Spalt, welcher sich im Brennpunkte einer Kollimatorlinse befindet, verlässt dieselbe als paralleles Strahlenbündel und wird durch ein Prisma gebrochen und zerstreut. Die austretenden Strahlen gehen schliesslich in das Objektiv eines auf unendlich eingestellten Fernrohrs, in dessen Fokus ein einfaches Bild des Spaltes entsteht, wenn das Licht einfach war; war dasselbe zusammengesetzt, so entsteht eine Reihe von neben einander liegenden Spaltbildern, welche je nach der Natur des Lichtes entweder als ununterbrochenes Spektrum oder als einzelne Linien erscheinen. Um die Lage der letzteren wiederzuerkennen, ist ein zweiter Kollimator so angebracht, dass das aus ihm tretende Licht von der Vorderfläche des Prismas in das Fernrohr gespiegelt wird; im Brennpunkte der Linse befindet sich eine kleine, auf Glas photographierte Skala, die bei passender Erleuchtung gleichzeitig mit dem Spektrum im Gesichtsfelde des Fernrohres erscheint. Eine solche Skala giebt natürlich nur Ablesungen, die jedem Instrumente individuell sind; sie sind nicht den Wellenlängen, ja nicht einmal bei verschiedenen Apparaten unter einander proportional, da bei der Dispersion durch ein Prisma die Distanzen der verschiedenen Spektralteile in keiner einfachen Beziehung zur Wellenlänge stehen. Anders ist es bei Spektren, die mit Hülfe von Interferenzgittern erzeugt werden; hier ordnen sich die Strahlen im Verhältnis der Wellenlängen und die

[1]) Pogg. 110, 161. 1860; ib. 113, 337. 1861.



Skalenablesungen s sind durch einen linearen Ausdruck $\lambda = a + bs$ auf Wellenlängen λ reduzierbar, wobei a und b zwei Konstanten sind, von denen a sich auf den Anfangspunkt der Skala, b auf die Grösse ihrer Teilung bezieht.

Um die Skalenablesungen gewöhnlicher Prismenapparate auf Wellenlängen zu reduzieren, beobachtet man an der Skala die Lage einer Anzahl Linien von bekannter Wellenlänge und trägt letztere in einer beliebigen Einheit als Ordinaten auf die Skalenteile als Abscissen auf. Verbindet man die so gefundenen Punkte durch eine Kurve, so geben die Ordinaten derselben die Wellenlänge für jeden zwischenliegenden Skalenteil. In ähnlicher Weise kann man die Skalen verschiedener Apparate auf einander beziehen.

3. **Allgemeine Resultate der Spektralanalyse.** Bunsen stellte durch seine Versuche, welche die Spektralanalyse begründeten, fest, dass die Temperatur nur einen geringen Einfluss auf die Natur des Emissionsspektrums habe, indem in Flammen, deren Temperatur um viele Hunderte von Graden verschieden war, dieselben Stoffe gleiche Spektra gaben, die nur in bezug auf die Intensität der einzelnen Lichtarten von einander abwichen, während die Wellenlängen dieselben blieben. Wenn auch dies Ergebnis ein wenig beschränkt werden muss, da bei sehr extremen Temperaturen wirklich verschiedene Spektra an demselben Stoff beobachtet worden sind, so lässt sich doch der Satz aussprechen, dass innerhalb sehr weiter Grenzen die Temperatur keinen Einfluss auf die Wellenlänge des ausgesandten Lichtes hat. Diese Thatsache ist von grosser Bedeutung, da sie einen wichtigen Schluss auf die Beschaffenheit der Schwingungen gestattet, durch welche das ausgestrahlte Licht hervorgerufen wird.

Die Untersuchungen, welche zu der Erkenntnis geführt haben, dass einem und demselben Gase verschiedene Spektra zukommen können, rühren von Plücker und Hittorf[1]) her und sind mittelst der sogenannten Geisslerschen Röhren, Vorrichtungen, in denen sehr verdünnte Gase durch elektrische Entladungen glühend gemacht werden, ausgeführt worden. Es zeigte sich, dass bei niederen Temperaturen und schwachen Entladungen stets das „Spektrum erster Ordnung" oder Bandenspektrum auftrat, d. h. ein solches, dessen Licht nicht aus einzelnen Strahlen von bestimmter Wellenlänge bestand, sondern aus Gruppen beieinander liegender Strahlen; die Spektralerscheinung setzt sich nicht aus einzelnen Linien von der scheinbaren Breite des Spaltes zusammen, sondern aus Streifen oder Banden von grösserer Breite. Dieselben haben dazu die Eigentümlichkeit, dass die Lichtintensität nicht gleichförmig nach beiden Seiten

[1]) Phil. trans. 1865.



hin abfällt, sondern meist einerseits plötzlich, andererseits allmählich, so dass ein Eindruck entsteht, wie ihn eine seitlich beleuchtete kannelierte Säule macht.

Bei höherer Temperatur und energischeren Entladungen wandeln sich diese Spektra erster Ordnung in solche zweiter Ordnung oder Linienspektra um. Diese bestehen aus einer meist kleinen Zahl scharfbegrenzter Linien, deren Breite nur von der Spaltbreite abhängt. Der Übergang ist ein plötzlicher; er wird zwar vermittelt durch ein Stadium, in welchem beide Arten neben und über einander erscheinen, aber eine kontinuierliche Umwandlung der Bänder in Linien findet nicht statt.

Bei sehr hohen Drucken und Temperaturen verbreitern sich die Linien, und es tritt eine Aufhellung des ganzen Spektrums ein, bis schliesslich ein kontinuierliches Spektrum erscheint, in welchem Strahlen von allen Wellenlängen vorhanden sind.

Die Frage, wodurch diese Unterschiede bedingt sind, ist lange Zeit kontrovers geblieben und auch heute nicht ganz entschieden. Kirchhoff ist geneigt, sie allein auf Verschiedenheiten der Temperatur und Dichte zurückzuführen, während Plücker und Hittorff die Banden- und Linienspektra verschiedenen allotropischen Modifikationen desselben Elements zuschrieben. Der alsbald zu besprechende Nachweis, dass den Verbindungen Spektra zukommen, welche von denen der Elemente verschieden sind und nicht als Linien-, sondern als Bandenspektra erscheinen, hat eine Auffassung zur Geltung gebracht, nach welcher ein Gas, solange es nur Temperatur- oder Druckänderungen erleidet, allerdings nur ein Spektrum geben kann; sowie aber eine Änderung des molekularen Baues in dem Gase eintritt, erscheint auch sofort ein anderes Spektrum. Die Linienspektra, welche bei den höchsten Temperaturen und geringsten Drucken auftreten, sind nach dieser Auffassung, die von Helmholtz angedeutet, von Moser, Ciamician, E. Wiedemann u. a. entwickelt wurde, die Spektra der isolierten Atome; sowie diese zu molekularen Gefügen zusammengetreten, erscheint das Bandenspektrum. Atome geben also Linien, Molekeln Banden. Die Untersuchungen, welche zu dieser Auffassung führen, werden in der Folge besprochen werden.

4. **Spektra von Verbindungen.** Noch einen zweiten Punkt hatten die ersten Arbeiten von Bunsen und Kirchhoff unerledigt gelassen. Bei der Untersuchung der verschiedenartigsten Verbindungen der Alkalien und der alkalischen Erden waren gleiche Spektra beobachtet worden, wenn das Metall dasselbe war; es schien also, dass die Spektralerscheinung nur von diesem, nicht aber von den anderen Stoffen abhing, die mit dem Metall verbunden waren. Indessen machten die Autoren selbst mehrere

Einwände gegen diese Betrachtungsweise geltend und liessen die Frage offen, ob verschiedene chemische Verbindungen dasselbe Spektrum haben könnten oder verschiedene haben müssten. Bald darauf entschied Mitscherlich [1]) die Angelegenheit dahin, dass jedem Stoff, einfach oder zusammengesetzt, ein eigenes Spektrum zukomme, wenn er eben nur unzersetzt zum Glühen gebracht werden könne. Mitscherlich zeigte, dass z. B. das gewöhnliche Spektrum der Baryumverbindungen das des Oxyds sei; bringt man in die Flamme reichlich Salzsäure, so verwandelt es sich sofort in ein ganz anderes, dem Chlorbaryum angehöriges. Ebenso zeigte er, dass die Chloralkalien, welche in der Bunsenflamme so deutliche Spektra geben, selbst gar keine hellen Spektrallinien zu geben vermögen, sondern dieselben nur durch Zerfall in ihre Elemente erzeugen; die beobachteten Spektra gehören dem unverbundenen Metall an.

In der Folge sind diese Resultate vielfach bestätigt worden, von Lecocq de Boisbaudran, von Lockyer und anderen; es muss als unzweifelhafter Erfahrungssatz angenommen werden, dass jede Verbindung ihr eigenes Spektrum besitzt, welches nicht die Summe der Spektra ihrer Elemente ist.

5. **Theorie der Spektralerscheinungen.** Wir besitzen zur Zeit noch nicht eine genügende, quantitativ verwertbare Theorie der Spektralerscheinungen, obwohl die Anfänge einer solchen bereits vorhanden sind, und unzweifelhaft eine weitgehende Erkenntnis des Baues und Wesens der Molekeln sich aus den Spektralbeobachtungen entwickeln lassen wird. Der erste Versuch einer derartigen Theorie rührt, soweit mir bekannt, von Lecocq de Boisbaudran her und ist noch mit vielerlei willkürlichen Annahmen versetzt und in seinem mechanischen Teil nicht über jeden Zweifel erhaben. Lecocq denkt sich das fragliche Atom um eine Axe rotierend; jedesmal, wenn eine Unebenheit (inégalité) desselben eine feste Ebene passiert, wird eine Welle entstehen. Hat das Atom mehrere Unebenheiten, so resultieren gleich viel Wellen von entsprechender Länge, welche die charakteristische Liniengruppe des fraglichen Atoms bilden werden. Durch eine zweite elliptische Bewegung lässt der Autor diese Gruppen mit anderen Wellenlänge sich wiederholen u. s. w.

Ich erspare mir die Darstellung der ganzen Theorie, da schon gegen die angeführten Grundlagen derselben sich erhebliche Einwürfe geltend machen lassen. Vor allen Dingen die Unabhängigkeit der Wellenlänge der Linien von Temperaturänderungen. Wäre diese von der Rotationsdauer des Atoms abhängig, so müsste auch letztere von der Temperatur

---

[1]) Pogg. 121, 483. 1864.

ebenso unabhängig sein, wie die Wellenlängen. Eine derartige Annahme lässt sich aber nicht rechtfertigen, da, wie oben gezeigt wurde, die Energie der inneren Bewegung der der fortschreitenden Bewegung proportional ist, und letztere wiederum in demselben Verhältnisse wächst, wie die Temperatur.

Eine Reihe von algebraischen Beziehungen zwischen den Spektrallinien, welche Lecocq aufgefunden hat, soll später mitgeteilt werden.

Später skizzierte Maxwell[1]) die Grundzüge einer etwas abweichenden, rationeller fundierten Hypothese, die eine unmittelbare Konsequenz der kinetischen Gastheorie ist. Ich lasse dieselbe wörtlich folgen.

„Die innere Bewegung einer einzelnen Molekel ist von sehr verschiedener Art. Wenn die Teile der Molekel relative Bewegungen zu einander machen können, ohne dabei auseinander gerissen zu werden, so wird diese relative Bewegung eine Art von Schwingung sein. Die kleinen Schwingungen eines zusammenhängenden Systems können in eine Anzahl von Einzelschwingungen aufgelöst werden, deren Gesetz für alle dem Pendelgesetz ähnlich ist. Es ist wahrscheinlich, dass bei Gasen die Molekeln zwischen zwei auf einander folgenden Zusammenstössen sehr viele von solchen Schwingungen machen. Bei jedem Zusammenstoss wird die ganze Molekel stark erschüttert. Während ihres freien Weges schwingt sie nach ihren eigenen Gesetzen. Die Amplituden der verschiedenen einfachen Schwingungen sind dabei allerdings durch die Natur der Zusammenstösse bedingt; die Perioden, die Schwingungsdauer, hängen aber nur von der Zusammensetzung der Molekel selbst ab. Wenn die Molekel im Stande ist, diese Schwingungen dem Medium mitzuteilen, in welchem Strahlungen sich verbreiten, so wird es Strahlen von ganz bestimmten Arten aussenden; gehören diese dann zu dem leuchtenden Teil des Spektrums, so werden sie als Licht von bestimmter Brechbarkeit sichtbar. Dies ist dann nach der Molekulartheorie die Erklärung der in den Spektren von leuchtenden Gasen beobachteten hellen Linien. Dieselben stellen die Störungen dar, welche dem das Licht forttragenden Medium von den schwingenden Molekeln in einer regelmässigen und periodischen Weise während des freien Weges der letzteren mitgeteilt werden. Ist der freie Weg lang, so wird die Molekel wegen der Abgabe der Schwingungen an den Äther aufhören zu schwingen, bis sie wieder mit anderen Molekeln zusammenstösst.

„Durch Temperaturerhöhung steigern wir die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung und die Gewalt jedes Zusammenstosses. Je

[1]) Theorie der Wärme, deutsch von Neesen, S. 371. Braunschweig 1878.



höher die Temperatur ist, desto grösser werden die Amplituden der inneren Schwingungen jeglicher Art sein; um so grösser wird auch die Wahrscheinlichkeit sein, dass ebensogut wie die fundamentalen Schwingungen, welche am leichtesten entstehen, auch Schwingungen von kurzer Dauer erregt werden. Durch Vergrösserung der Dichte verkleinern wir den freien Weg jeder Molekel und stellen daher den bei jedem Zusammenstoss erregten Schwingungen weniger Zeit zum Vergehen zu Gebote. Da nun jeder neue Zusammenstoss die Regelmässigkeit der Reihe von Schwingungen stört, so wird sich die Strahlung nicht länger vollständig in eine Reihe von Schwingungen mit regelmässiger Schwingungsdauer auflösen lassen, liefert vielmehr bei der Zerlegung ein Spektrum, welches die den regelmässigen Schwingungen zugehörenden hellen Linien zeigt auf einem Grunde von diffusem Licht, das ein kontinuierliches Spektrum bildet, welches von der bei jedem Zusammenstoss eingeführten unregelmässigen Bewegung herrührt.

„Wenn demnach ein Gas verdünnt ist, so sind die hellen Linien im Spektrum schmal und von einander getrennt, der Raum zwischen ihnen ist dunkel. Wächst die Dichtigkeit des Gases, so werden die hellen Linien breiter und der zwischen ihnen liegende Raum leuchtender."

Die hier angedeuteten Gesichtspunkte sind von Denjenigen, welche später von der Entstehung der Gasspektra theoretisch Rechenschaft zu geben versuchten, beibehalten worden, nur bildete sich nach einer Andeutung von Helmholtz allmählich die Anschauung aus, dass die Linienspektra nur von isolierten Atomen, die Bandenspektra dagegen von Molekeln erzeugt würden; Verbindungen können daher nur Bandenspektra geben. J. Moser [1]), Ciamician und E. Wiedemann [2]) sind die Vertreter dieser Anschauung und letzterer giebt eine ausführliche theoretische Entwicklung, in der die Linienspektra auf die vibratorischen Bewegungen der Atome in der Zeit zwischen zwei Zusammenstössen zurückgeführt werden. Für die Bandenspektra der Verbindungen werden gleichfalls die vibratorischen Bewegungen der Atome in den Molekeln oder die ihrer Ätherhüllen in Anspruch genommen, doch gelingt eine Erklärung, warum letztere speziell Banden und kannelierte Spektra geben, noch nicht, sondern der Autor begnügt sich mit dem Hinweis, dass die Ätherschwingungen bei zusammengesetzten Molekeln jedenfalls viel komplizierter sein müssen, als bei einzelnen Atomen.

Mir scheint es näherliegend, von einer Formänderung der ponderablen Masse der Atome ganz abzusehen, und die Entstehung der Linien-

---

[1]) Pogg. 160, 177. 1877. [2]) Wied. 5, 500. 1878.



spektra den Schwingungen des Äthers um seine, durch die ponderable Masse des Atoms bestimmte Gleichgewichtslage allein zuzuschreiben. Die Unabhängigkeit der Wellenlänge von der Amplitude ist dann leicht zu verstehen. Eine gleiche Annahme ist für die Lichtausstrahlung von Verbindungen zu machen, nur werden die den einzelnen Atomen zugehörigen Ätherhüllen nicht mehr frei schwingen, wie früher, und die Schwingungssysteme der verschiedenen Atome, welche im allgemeinen nicht in rationalen Verhältnissen stehen, werden Interferenzen nach Art der musikalischen Schwebungen geben, die als abwechselnde Maxima und Minima der kannelierten Spektren erscheinen.

6. **Beziehungen zwischen den Spektrallinien desselben Elements.** Eine schon von Maxwell angedeutete Konsequenz der eben mitgeteilten Theorie ist die Notwendigkeit rationaler Verhältnisse zwischen den Wellenlängen der verschiedenen Linien, die dem Spektrum eines Stoffes angehören. Eine jede periodische Bewegung, somit auch die des Äthers, lässt sich nämlich auflösen in eine Reihe von Partialschwingungen, deren Schwingungsdauer und Wellenlänge in dem Verhältnis $1 : {}^1/_2 : {}^1/_3 : {}^1/_4 : {}^1/_5 : \ldots$ abnimmt; rühren die Lichtlinien eines Gases von den Schwingungen eines ungetrennten Systems her, so müssen die Wellenlängen derselben in den angegebenen rationalen Verhältnissen stehen. Ähnliche Konsequenzen hatte schon Mascart angedeutet und Lecocq de Boisbaudran aus seiner Theorie gezogen[1]) und an einer ganzen Reihe von Spektralmessungen zu erhärten gesucht. So zeigte er, dass z. B. im Spektrum des Chlorbaryums die Wellenlängen der Hauptlinien nahezu um die Multiplen einer konstanten Zahl verschieden sind, und gleiche Verhältnisse ergaben sich ihm beim Chlorstrontium und Chlorcalcium. Auch die Banden des Stickstoffs zeigten ähnliche Beziehungen.

Später wiesen Stoney,[2]) Soret und andere auf „harmonische" Verhältnisse hin. Die drei Hauptlinien des Wasserstoffs mit den Wellenlängen 656·2, 486·1 und 410·1 lassen sich als 20., 27. und 32. Partialton einer Welle 13138 auffassen, wozu freilich die anderen inzwischen entdeckten Wasserstofflinien nicht recht passen wollen; die Linie 434·0 müsste die Wellenlänge 437·9 haben, um als 30. Oberton aufgefasst zu werden; die ultraviolette Linie 388·7 passt dagegen ganz gut als 34. Partialton.

In allgemeiner Weise ist die Frage der harmonischen Verhältnisse von Schuster[3]) in Angriff genommen worden. Wenn solche existieren, so

---

[1]) C. rend. 69, 657. 1869. [2]) Phil. Mag. (4) 41, 291. 1871. [3]) Proc. Royal Soc. 31, 337, 1881.

müssen die Unterschiede der beobachteten Wellenlängen gegen die solchen Verhältnissen entsprechenden viel kleiner sein, als die Hälfte des Unterschiedes der beiden nächstliegenden harmonischen Wellen; ist dagegen die Verteilung der Spektrallinien keinem solchen Zusatz unterworfen, so muss der erstgenannte Unterschied, dividiert durch den zweiten, im grossen Mittel den Wert $^1/_4$ geben. Als Mittel von 10866 berechneten Verhältnissen ergab sich in der That 0·2514, so dass hiernach harmonische Verhältnisse, wenigstens solche unter 100, die bei der Rechnung nur berücksichtigt wurden, nicht anzunehmen sind.

Eine anders geführte Rechnung gab indessen ein etwas abweichendes Resultat. Indem nämlich eine bestimmte Grenze der Genauigkeit für die Linienbeobachtungen angenommen wurde, wurde berechnet, wieviel harmonische Verhältnisse innerhalb der zugelassenen Schwankungen bei regelloser Verteilung erwartet werden durften, und diese Zahl wurde mit der innerhalb gleicher Grenzen wirklich gefundenen verglichen. Beide Zahlen stimmten annähernd überein; für einfachere Verhältnisse bis zu 70 überwogen die berechneten Koinzidenzen, darüber hinaus bis 100 die beobachteten. Als aber die ganze Rechnung mit engeren Grenzen wiederholt wurde, nahmen verhältnismässig die beobachteten Koinzidenzen zu, statt, wie die Wahrscheinlichkeitsrechnung erfordert, sich den berechneten enger anzuschliessen. Schuster formuliert seine Ergebnisse, wie folgt:

1) Es giebt eine Ursache, welche dem Gesetz der harmonischen Beziehungen zuwider wirkt, wenigstens was Brüche betrifft, deren Nenner unter 100 und Zähler unter 70 liegt.

2) Nach Elimination dieser ersten Ursache zeigt sich eine Tendenz zu gunsten der harmonischen Beziehungen.

3) Wahrscheinlich besteht ein höheres kompliziertereres Gesetz, welches sich nur in einzelnen Fällen in das der harmonischen Beziehungen verwandelt.

7. **Beziehungen zwischen den Spektren analoger Stoffe.** In der oben erwähnten Arbeit vom Jahre 1864 hat Al. Mitscherlich auf die grosse Ähnlichkeit hingewiesen, welche die Spektren der Chlor- Brom- und Jodverbindungen des Baryums, Strontiums und Calciums unter einander haben. Er formuliert seine Beobachtung dahin, dass die Entfernungen der sich entsprechenden Linien bei den Haloidverbindungen des Baryums den Atomgewichten direkt, bei den Haloidverbindungen des Strontiums und Calciums den Atomgewichten umgekehrt proportional sei. Ferner fand er die Verhältnisse der Distanzen der Linien konstant für die drei verschiedenen Haloidverbindungen jedes Metalls.

Nun können freilich diese Gesetze Mitscherlichs nicht ohne weiteres

acceptiert werden, da der Autor mit den Skalenteilen seines Spektroskops rechnet, welche zu den Wellenlängen in keiner einfachen Beziehung stehen. Später aber beobachtete Lecoq de Boisbaudran ganz ähnliche Beziehungen zwischen den Wellenlängen der Spektra analoger Stoffe. So fand er, dass für jede Linie des Chlorkaliums beim Chlorrubidium eine von der 1·061 fachen Wellenlänge anzutreffen sei. Eine gleiche Beziehung mit dem Faktor 1·067 fand sich für Chlorcalcium und Chlorstrontium, so dass immer dem grösseren Atomgewicht die grössere Wellenlänge entspricht. Beim Chlorbaryum ist das umgekehrt, indessen erklärt der Autor diese Abweichung durch die Annahme, dass das sichtbare Chlorbaryumspektrum nicht das den anderen analoge sei, sondern dass dasselbe im Ultraroten liege, während das sichtbare Spektrum die „Oktave" desselben sei.

In ähnlicher Weise ist später die Frage von Ciamician[1]) behandelt worden, ohne dass jedoch scharf formulierbare Gesetze sich ergeben haben. Der Autor findet, dass die Wellenlängen sich entsprechender Linien chemisch verwandter Elemente zunehmen mit der Intensität der chemischen lebendigen Kraft „im Sinne Mohrs" ohne indessen anzugeben, wie die letztere bestimmt wird. Er bildet folgende Gruppen analoger Elemente mit analogen Spektren.

1. Alkalimetalle, Cs, Rb, K, Na,
2. Erdalkalimetalle Ba, Sr, Ca,
3. Zinkgruppe Zn, Cd,
4. Bleigruppe Li, Th, Bi, Pb,
5. Eisengruppe Fe, Co, Ni,
6. Chromgruppe Cr, Mn,
7. Kupfergruppe Hg, Ag, Cu,
8. Platingruppe Pt, Pd, Au,
9. Halogene Cl, Br, J,
10. Phosphorgruppe P, As, Sb.

Neben den vom Autor als „homolog" betrachteten Linien kommen indessen zahlreiche vor, denen keine anderen korrespondieren, wie denn eine gewisse Willkür noch der ganzen Betrachtungsweise anhaftet. Auch die späteren Untersuchungen Ciamicians bewegen sich in derselben mehr qualitativen Richtung. Eine eingehende Untersuchung der Gruppe der Halogene ergab z. B. eine ganz andere Auffassung der homologen Linien, indem genannter Autor von jedem der drei Elemente durch Untersuchung des Spektrums bei verschiedenen Drucken das „vollständige" Spektrum zusammenstellte, welches sämtliche Linien enthielt, die das Element geben konnte,

---

[1]) Wien. Ak. Ber. 76, 499. 1877.

während unter irgend welchen Umständen immer nur ein Teil derselben auftrat.[1]) Diese vollständigen Spektra nun fand Ciamician homolog; um analoge Erscheinungen im Spektralapparat zu haben, musste aber Chlor mit stark verdünntem Brom und Brom mit verdünntem Jod verglichen werden.

Noch weiter gehende Parallelisierungen verschiedener Spektra enthält eine spätere Mitteilung[2]), in welcher eine Homologie des brechbaren Teils der Spektren von Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium gezeigt wird, während die minder brechbaren Teile der drei erstgenannten zwar unter sich, nicht aber mit dem des Magnesiums korrespondieren. Der Verfasser findet nun diesen Teil der erstgenannten Spektra homolog dem entsprechenden Teil des Sauerstoffspektrums und glaubt diesen Befund in enger Beziehung mit der Thatsache, dass sich die Atomgewichte von Ca, Sr und Ba als Summen vom Atomgewicht des Magnesiums plus einem Multiplum des Atomgewichts vom Sauerstoff darstellen lassen. Auch findet er, dass die Hälfte des Cyanspektrums dem des Stickstoffs, die andere Hälfte dem der Kohle homolog ist. Gleiche Beziehungen nimmt er zwischen den Spektren von Kohlenstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd an. Diese Ideen werden später weiter entwickelt,[3]) ich muss jedoch gestehen, dass ich dem Verfasser bei seinen Spekulationen, nach welchen „Calcium, Strontium und Baryum aus Kohlenstoff in der Form des Magnesiums und Sauerstoff in den Kondensationsformen des Schwefels, Selens und Tellurs" besteht, nicht zu folgen vermag. Das phantastische Ende dieser vielversprechenden Untersuchungen rührt wahrscheinlich daher, dass der Autor für die Beurteilung seiner Homologien kein scharfes, mathematisches Kriterium zu finden vermocht hat, wodurch freilich der Willkür Thür und Thor geöffnet war.

8. **Absorptionsspektra.** Bisher sind nur solche Spektra in Betracht gezogen worden, welche aus dem von glühenden Gasen ausgesandten Licht erzeugt waren. Eine zweite Art von Spektren kommt dadurch zu Stande, dass gewisse Gase von dem homogenen Licht von allen Wellenlängen, welches man durch sie treten lässt, bestimmte Wellen nicht durchgehen lassen. Das übrige Licht zeigt dann im Spektroskop nicht mehr ein kontinuierliches helles Feld, sondern auf demselben einzelne schwarze Bänder oder Linien. Derartige Spektra heissen Absorptionsspektra im Gegensatz zu den bisher besprochenen Emissionsspektren. Untersucht man beide Arten an demselben Gase, so erscheinen sie in dem gleichen Verhältnis,

---

[1]) Wien. Ak. Ber. 78, III, 869. 1878. [2]) Wien. Ak. Ber. 79, II, 8. 1879.
[3]) Wien. Anz. 1880, 138.

wie ein photographisches Positiv- und Negativbild; wo das eine Licht hat, hat das andere Finsternis und umgekehrt. Diese Beziehung ist eine unmittelbare Folge des Kirchhoffschen Gesetzes und hat dem Entdecker als experimentelle Demonstration desselben gedient.

Man kann sich leicht eine anschauliche Vorstellung davon machen, warum ein Gas gerade die Schwingungen absorbiert, welche es seinerseits aussendet. Das Licht von bestimmter Wellenlänge, welches vom Gase ausgeht, setzt Ätherschwingungen von der gleichen Periode voraus; trifft nun homogenes Licht auf ein derartiges Gas, so werden alle Schwingungen durchgehen, welche mit den vorhandenen nicht isochron oder harmonisch sind; diejenigen aber, welche es sind, verbrauchen ihre Schwingungsenergie, um mit den vorhandenen Schwingungen zu interferieren und sie zu verstärken, ähnlich wie ein Ton, welcher auf einen isochron gestimmten Körper trifft, verbraucht wird, um denselben in Schwingungen zu versetzen, während er andere Körper ohne wesentliche Einbusse passiert. Die Folge ist also, dass der isochrone Strahl des weissen Lichtes verschwindet, um die Intensität der entsprechenden Schwingung im Gase zu steigern, was im allgemeinen nur wenig ausmachen wird, während die übrigen Strahlen nahezu ungeschwächt passieren. Je nachdem nun die Intensität des weissen Lichtes grösser oder kleiner ist, als die des vom glühenden Gase ausgehenden, wird das Spektrum heller oder dunkler sein als die fragliche, nur vom Gase erleuchtete Stelle, d. h. man wird eine dunkle Linie auf hellem Grunde, oder eine helle auf dunklem Grunde sehen.

Kirchhoff und Bunsen haben diesen Satz vielfach bestätigt. So erscheint z. B. eine kleine, lichtschwache Natriumflamme auf einem Hintergrunde, der von einer grossen und hell leuchtenden gebildet wird, dunkel und gleichsam russig. Erzeugt man ein objektives Spektrum und lässt das Licht dazu vorher durch eine Natriumflamme gehen, so erscheint an der Stelle der gelben Natriumlinien eine schwarze. Ja, die Unabhängigkeit der Schwingungsdauer von der Temperatur bringt es mit sich, dass Dämpfe, welche noch nicht bis zum Leuchten erhitzt sind, doch schon die entsprechenden Absorptionsstreifen erzeugen.

9. **Das Sonnenspektrum.** Ein ausgezeichnetes Absorptionsspektrum ist das des Sonnenlichtes. Wie bekannt, ist das weisse Licht der Sonne nicht aus Strahlen von allen möglichen Wellenlängen zusammengesetzt, sondern es fehlt eine ungeheure Anzahl einzelner Wellen, an deren Stelle im Sonnenspektrum dunkle Striche, die Fraunhoferschen Linien, sich zeigen. Kirchhoff und Bunsen haben nachgewiesen, dass eine grosse Anzahl dieser Linien genau dieselbe Wellenlänge hat, wie die hellen Linien,

welche von glühenden Dämpfen gewisser Metalle, wie Natrium, Magnesium, Eisen u. s. w. erzeugt werden. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass in den Gasen, welche den glühenden Sonnenball umgeben, die Dämpfe dieser Metalle enthalten sind, welche die entsprechenden, vom glühenden festen oder flüssigen Kern ausgesandten Strahlen absorbieren.

Das ist die Grundlage der Spektralanalyse der Sonne und der Gestirne, welche uns so unerwartet spezielle Aufschlüsse über die chemische und physische Beschaffenheit derselben gebracht hat. Es ist hier nicht der Ort, auch nur andeutungsweise auf die astronomisch hochwichtigen, für die Stöchiometrie aber nicht verwertbaren Resultate dieses in unserer Zeit mit besonderer Vorliebe betriebenen Zweiges der Spektroskopie einzugehen; nur ein Verzeichnis der in der Sonne beobachteten Elemente mag hier Platz finden.[1])

Sicher vorhanden sind: Na, Fe, Ca, Cr, Ni, Ba, Zn, Co, H, Mn, Ti, Al, Sr, Pb, Cd, Ce, U, K, W, Pd, Mo.

Wahrscheinlich sind vorhanden: In, Li, Rb, Cs, Bi, Sn, Ag, Be, La, Y oder Erb.

Die Anwesenheit von Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff ist von einzelnen Autoren behauptet, von anderen dagegen bezweifelt oder bestritten worden.

10. **Umkehrung der Spektra.** Der experimentelle Beweis, dass die durch ein charakteristisches Emissionsspektrum ausgezeichneten Elemente in Gasform wirklich diejenigen Strahlen am stärksten absorbieren, welche sie selbst aussenden, ist von Kirchhoff, Cornu, Lockyer, Liveing und Dewar und anderen in mannigfaltigster Weise und an sehr vielen Elementen geführt worden, so dass an der Berechtigung der eben benutzten Schlussweise für die Elemente der Sonne und Gestirne kein Zweifel besteht. Man gelangt hierdurch zu einer zweiten Methode, das Spektroskop zur Erkenntnis des Schwingungszustandes der Materie zu benutzen, die in mancher Beziehung der erstbesprochenen überlegen ist. Um ein Emissionsspektrum zu haben, muss man das Gas zum Leuchten bringen. Wenn auch unter Umständen Gase durch elektrische Entladungen zu leuchten beginnen, noch bevor ihre Temperatur 100° C überschritten hat,[2]) so verträgt sich der Zustand des Leuchtens doch wie es scheint nur schwer mit dem Fortbestand zusammengesetzter Molekeln, indem die energische intramolekulare Bewegung, welche das Leuchten hervorbringt, den Bau der Atomgruppe zerstört oder wenigstens gefährdet. Wir können somit

---

[1]) Lockyer, Studien zur Spektralanalyse. S. 223. Leipzig, 1879. [2]) E. Wiedemann, Wied. Ann. 6, 298. 1879.

durch Emission nur die Spektra der Elemente und ihrer einfachsten und stabilsten Verbindungen kennen lernen. Hier tritt nun die Methode der Absorptionsspektra ergänzend ein. Die Unabhängigkeit der Schwingungsdauer von der Temperatur (welche nur die Amplitude beeinflusst) gestattet uns, die Untersuchungen bei beliebigen Temperaturen zu führen, ohne dass wir den Bestand der Molekel in Frage zu stellen brauchen. Dadurch wird das Gebiet der Spektralanalyse in ganz ungeheurer Weise erweitert.

Untersuchungen in diesem Sinne sind bisher kaum angestellt worden, da man sich beinahe ausschliesslich damit beschäftigt hat, die bereits bekannten Emissionsspektra umzukehren, und deshalb die Elemente, und zwar bei hohen Temperaturen, untersucht hat. Zwar sind auch zahlreiche Absorptionsspektra von Verbindungen bei niederer Temperatur beobachtet worden, aber fast ausschliesslich an Flüssigkeiten und festen Körpern. Nun wissen wir, dass diese beim Glühen meist kontinuierliches Licht, allenfalls mit Maximis und Minimis, ausstrahlen, und nur ausnahmsweise scharf begrenzte Linien und Streifen geben; es können daher auch nicht andere Absorptionsspektra erwartet werden. Anders ist das bei Gasen und Dämpfen; bei diesen haben wir kannelierte oder Linienspektra zu erwarten, wie solche auch beim Chlor, Brom, Jod und Stickstofftetroxyd beobachtet worden sind. Ausser diesen sind noch die Dämpfe von Schwefel, Selen, Tellur und die der Metalle spektroskopisch mit gleichem Resultat analysiert worden; das ganze Heer der zusammengesetzten gasförmigen oder flüchtigen Stoffe harrt noch der Untersuchung, die freilich sich nicht auf das sichtbare Spektrum allein beschränken dürfte.

B. Brechung des Lichts.

11. **Erste Bestimmungen der Lichtbrechung von Biot und Arago.** Nachdem die Brechung, welche das Licht der Gestirne durch die Luft erfährt, längst und vielfach Gegenstand einer genauen Bestimmung von Seiten der Astronomen gewesen war, gingen zuerst Biot und Arago 1807 daran, die gleiche Konstante für andere Gase zu ermitteln. Sie führten die Versuche[1]) aus, indem sie ein Hohlprisma von grossem brechenden Winkel mit den zu untersuchenden Gasen füllten und die Ablenkung, welche ein durchfallender Lichtstrahl erfuhr, mit Hülfe eines Theodolits massen. Ihr Versuche erstrecken sich über keine grosse Zahl von Gasen; die Resultate derselben lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1) Das um eins verminderte Quadrat des Brechungskoeffizienten

[1]) Gilb. 25, 345. 1807 und 26, 36. 1807.



ändert sich proportional der Dichte, und die brechende Kraft oder der eben gegebene Ausdruck dividiert durch die Dichte ist konstant.

2) Die brechende Kraft von Gemengen ist die Summe der entsprechenden Werte der Bestandteile.

3) Für chemische Verbindungen gilt der zweite Satz nicht unbedingt; während er bei einigen zutrifft, finden bei anderen erhebliche Abweichungen statt.

12. **Die „brechende Kraft“.** Die soeben erwähnte „brechende Kraft“ ist ein auf Grundlage von Newtons Theorie des Lichtes eingeführter Begriff. Nach derselben besteht das Licht aus kleinen Körperchen, welche von dem leuchtenden Körper ausgestossen werden und nun geradlinig den Raum durcheilen, bis sie auf ein anderes Medium stossen, von dem sie entweder zurückgeworfen werden oder in das sie eindringen. Sie verändern dabei ihre Richtung, wenn diese eine schiefe war, und zwar nach Massgabe der grösseren oder geringeren Anziehung, welche das neue Medium auf sie ausübt. Laplace[1]) hat die entsprechenden Entwicklungen gegeben; er gelangte zu dem Resultate, dass der Brechungskoeffizient, oder das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum und im betreffenden Medium gegeben sei durch den Ausdruck $n = \sqrt{1 + \frac{4Dk}{v^2}}$, wo D die Dichte, v die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raume und k die Konstante der Anziehung zwischen Licht- und Körperteilchen sei. Hieraus folgt $\frac{n^2 - 1}{D} = \frac{4k}{v^2}$; da rechts lauter konstante Werte stehen, müsste somit das um eins verminderte Quadrat des Brechungskoeffizienten sich der Dichte proportional ändern. Wie wir eben sahen, ist diese Beziehung für Gase von Biot und Arago in der That bestätigt worden.

Arago setzte späterhin in Gemeinschaft mit Petit diese Versuche fort.[2]) Da nämlich der Brechungskoeffizient der Gase ausserordentlich wenig von der Einheit abweicht (für Sauerstoff beträgt er z. B. 1·000272), so sind die Änderungen der Ausdrücke $n - 1$, $n^2 - 1$, $n^3 - 1$ und überhaupt $n^m - 1$ einander so nahe proportional, dass die Abweichungen weit unterhalb der Versuchsfehler fallen, solange m nicht gross wird; es ist unter diesen Bedingungen $n^m - 1$ sehr nahe gleich $m(n-1)$, wodurch eben die Proportionalität zu stande kommt. Der Beweis, welchen Biot und Arago für die Konstanz der Funktion $\frac{n^2 - 1}{D}$ erbracht hatten, gilt somit

---

[1]) Méc. cél. IV, 232.

[2]) A. ch. ph. 1, 1. 1816.

ebenso für jede andere Funktion $\frac{n^m - 1}{D}$. Strenger lässt sich aber die Konstanz des Ausdruckes prüfen, wenn man sehr grosse Änderungen der Dichte anwendet, wie sie bei der Umwandlung von Flüssigkeiten in Dämpfe stattfinden. Derartige Versuche stellten die Autoren an; das Resultat war vollständig gegen die Konstanz von $\frac{n^2 - 1}{D}$, indem dieser Wert bei den Dämpfen stets ganz beträchtlich kleiner gefunden wurde, als bei den Flüssigkeiten.

13. **Versuche von Dulong.** Während durch die Bestimmungen von Arago und Petit die Ungültigkeit des aus der Emissionshypothese abgeleiteten Ausdruckes für die brechende Kraft erwiesen wurde, zeigte Dulong,[1]) dass auch die Anwendung der Mischungsformel $\frac{N^2 - 1}{D} = a\frac{n_1{}^2 - 1}{d_1} + b\frac{n_2{}^2 - 1}{d_2} + \ldots$, wo N und D Brechungskoeffizient und Dichte eines Gemenges, n_1 d_1, n_2 d_2 u. s. w. die entsprechenden Grössen der Bestandteile und a, b.... ihre Anteile im Gemenge bedeuten, welche Biot und Arago für Gemenge gültig und für chemische Verbindungen annähernd fanden, auf letztere nicht statthaft sei. Seine Versuchsmethode bestand darin, dass er die Dichte des zu untersuchenden Gases im Hohlprisma solange änderte, bis eine Marke, die mittelst eines Fernrohrs durch das Prisma beobachtet wurde, am Fadenkreuz desselben erschien. Die Füllung des Prismas besass unter diesen Umständen immer die gleichen Brechungskoeffizienten. Wurde nun der anderweitig sehr genau bekannte Brechungskoeffizient der Luft benutzt und die Proportionalität zwischen der Dichte und dem Werte n — 1 (oder $n^2 - 1$, was dieselben Resultate giebt) vorausgesetzt, so konnte der Brechungskoeffizient für normale Dichte berechnet werden.

Die nachfolgende Tabelle giebt die Resultate Dulongs wieder.

	n		n
Luft	1·000294	Cyan C_2N_2	1·000834
Sauerstoff O_2	1·000272	Äthylen C_2H_4	1·000678
Wasserstoff H_2	1·000138	Methan CH_4	1·000443
Stickstoff N_2	1·000300	Chloräthyl C_2H_5Cl	1·001095
Ammoniak NH_3	1·000385	Cyanwasserstoff HCN	1·000451
Kohlensäure CO_2	1·000449	Kohlenoxychlorid $COCl_2$	1·001159
Chlor Cl_2	1·000772	Schwefeldioxyd SO_2	1·000665
Chlorwasserstoff HCl	1·000449	Schwefelwasserstoff H_2S	1·000644
Stickoxydul N_2O	1·000503	Äthyläther $C_4H_{10}O$	1·00153
Stickoxyd NO	1·000303	Schwefelkohlenstoff CS_2	1·00150
Kohlenoxyd CO	1·000340	Phosphorwasserstoff PH_3	1·000789

[1]) A. ch. ph. 31, 154. 1826.

Zwischen dem Brechungsvermögen der elementaren Gase und ihrer gasförmigen Verbindungen lässt sich kein Zusammenhang erkennen. Berechnet man es nach obiger Formel, wobei die Dichten wegfallen, da die Brechungskoeffizienten auf Gase von gleichem Druck, also den Molekulargewichten entsprechende Dichten bezogen sind, so resultiert folgende Vergleichstafel.

	Brechungsvermögen (Luft = 1)		
	beobachtet	berechnet	Diff.
Ammoniak NH_3	1·309	1·216	+ 0·093
Stickoxydul N_2O	1·710	1·482	+ 0·228
Stickoxyd NO	1·030	0·972	+ 0·058
Kohlenoxychlorid $COCl_2$	3·936	3·784	+ 0·152
Chloräthyl C_2H_5Cl	3·72	3·829	— 0·099
Cyanwasserstoff HCN	1·521	1·651	— 0·130
Kohlensäure CO_2	1·526	1·629	— 0·093
Chlorwasserstoff HCl	1·527	1·547	— 0·020

Während eine gewisse Analogie, ein ungefähres Parallelgehen beider Zahlenreihen wohl erkennbar ist, sind die Abweichungen zwischen den beobachteten und den berechneten Werten so beträchtlich, dass sie die Versuchsfehler weit übersteigen. Es gelang Dulong nicht, irgend eine Beziehung dieser Abweichung zu anderen Eigenschaften der untersuchten Gase zu entdecken. Für blos gemengte, nicht chemisch verbundene Gase bestätigte sich dagegen das Mischungsgesetz vollkommen.

14. **Versuche von Ketteler und von Mascart.** Auch in der Folge hat sich keine weitere Erkenntnis des Zusammenhangs zwischen der chemischen Beschaffenheit und der Lichtbrechung der Gase ermitteln lassen. Wir besitzen sorgfältige Untersuchungen von Ketteler, welche die Abhängigkeit der Lichtbrechung von der Farbe bei Gasen zum Gegenstande haben, aus denen sich aber stöchiometrischer Gewinn nicht ergiebt. Die umfassenden Versuche Mascarts[1]) lassen gleichfalls in dieser Richtung die Angelegenheit auf dem Standpunkt, den Dulong erreicht hatte. Erwähnenswert ist aus letzteren, dass die Abweichungen vom Boyleschen Gesetze sich durch entsprechende Abweichungen des Brechungsvermögens verraten, sowie dass ausser dem Einfluss, den die Wärme auf die Dichte hat, noch ein zweiter auf das Brechungsvermögen stattfindet, und zwar in dem Sinne, dass die Refraktion (der Wert n — 1) schneller abnimmt, als die Dichte. Die entsprechenden Koeffizienten sind bis zu $^1/_6$ des Wertes grösser, als die Ausdehnungskoeffizienten.

Aus weiteren Untersuchungen Mascarts teile ich die Endergebnisse,

---

[1]) Ann. de l'éc. norm. (2) 6, 9. 1877, cit. aus Beibl. 1, 257.



die Werte der „Refraktion" n — 1, bezogen auf Luft = 1, mit; sie sind: Cl = 2·63, Br = 3·85, HCl = 1·52, HBr = 1·95, HJ = 3·10, HCN = 1·49, H_2S = 2·12, NH_3 = 1·29, H_2O = 0·88, PCl_3 = 5·92, CS_2 = 5·05.[1]) Ferner haben sich für organische Verbindungen ergeben:

Methan CH_4	1·51	Chloroform $CHCl_3$	4·98
Chlormethyl CH_3Cl	2·96	Chlorkohlenstoff CCl_4	6·06
Brommethyl CH_3Br	3·28	Methylacetat $C_3H_6O_2$	3·87
Jodmethyl CH_3J	4·33	Methylalkohol CH_4O	2·12
Cyanmethyl CH_3CN	2·64	Methyläther C_2H_6O	3·03
Äthylen C_2H_4	2·46	Äthylformiat $C_3H_6O_2$	4·05
Cloräthyl C_2H_5Cl	4·01	Äthylacetat $C_4H_8O_2$	4·79
Bromäthyl C_2H_5Br	4·16	Alkohol C_2H_6O	3·01
Jodäthyl C_2H_5J	5·47	Äther $C_4H_{10}O$	5·25
Chloräthylen $C_2H_4Cl_2$	4·82	Aldehyd C_2H_4O	2·76
Acetylen C_2H_2	2·075	Amylen C_5H_{10}	5·76
Allylen C_3H_4	4·04	Amylenhydrat $C_5H_{12}O$ (?)	5·82
Allylenchlorid $C_3H_4Cl_2$	4·91	Benzol C_6H_6	6·20
Propylen C_3H_6	3·81		

Eine einfache Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und „Refraktion" lässt sich auch hier nicht finden.

15. **Andere Formeln für die Refraktionskonstante.** Während aus den Untersuchungen aller genannten Autoren hervorgeht, dass die Dichte und der um eins verminderte Brechungskoeffizient (oder der nahezu proportionale Ausdruck $n^2 - 1$) in konstantem Verhältnis stehen, solange die Körper den Gaszustand behalten, hat die Ermittelung einer für Gase und Flüssigkeiten gleichzeitig dienenden Formel erhebliche Schwierigkeit gemacht. Oben war gezeigt worden, dass der Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{d}$, der ohnedies durch den Sieg der Undulationstheorie des Lichts den Boden verloren hatte, jedenfalls nicht passt. Ketteler[2]) weist darauf hin, dass die Formel $\frac{\alpha}{d}$ viel bessere Resultate giebt; α ist darin eine vom Einfluss der Dispersion befreite Brechungskonstante, die Ketteler nach der von ihm aufgestellten Dispersionsformel $n - 1 = \alpha - \frac{1}{1 - \frac{\beta^2}{\lambda \cdot l}}$, worin α und β Konstanten, λ und l die Wellenlängen des Lichtes im leeren Raum und im untersuchten Medium bedeuten, berechnet. So fand er z. B.

---

[1]) C. rend. 86, 321. 1878. [2]) Farbenzerstreuung der Gase, Bonn 1865.

	$\frac{\alpha}{d}$ flüssig	gasförmig
Schwefelkohlenstoff	0·46	0·44
Schwefeldioxyd	0·221	0·233

Viel besser übereinstimmende Resultate giebt endlich eine Formel, welche unabhängig von zwei Physikern L. Lorenz[1]) und A. Lorentz[2]) mitgeteilt worden ist. Ich kann auf die Entwicklung des Ausdruckes nicht eingehen, da er durch komplizierte mathematische Entwicklungen auf Grund spezieller Annahmen über die Form der Molekeln und ihre Wirkung auf das Licht gewonnen wird, und teile nur die Resultate der empirischen Prüfung mit.

Ist A der Brechungskoeffizient für unendlich lange Wellen, so ist nach beiden Autoren der Ausdruck $\frac{1}{D} \cdot \frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}$ nur von der Natur des Körpers abhängig, nicht von seinem Zustande. Lorenz hat zur Prüfung dieses Gesetzes Messungen an 7 Flüssigkeiten und ihren Dämpfen angestellt, wozu noch 10 unter seiner Leitung von K. Prytz bestimmte kommen. Ich stelle die für Natriumlicht berechneten Refraktionskonstanten in nachstehender Tabelle zusammen.

	Flüssigkeit 10°	Flüssigkeit 20°	Dampf
Äthyläther	0·30264	0·30287	0·3068
Äthylalkohol	0·28042	0·28066	0·2825
Wasser	0·20615	0·20608	0·2068
Chloroform	0·17902	0·17909	0·1796
Äthyljodid	0·15571	0·15578	0·1571
Äthylacetat	0·25466	0·25493	0·2683
Schwefelkohlenstoff	0·28052	0·28086	0·2898
Methylalkohol		0·2567	0·2559
Methylacetat		0·2375	0·2399
Äthylformiat		0·2437	0·2419
Methylpropionat		0·2512	0·2498
Aceton		0·2777	0·2777
Äthylenchlorid		0·2129	0·2029
Äthylidenchlorid		0·2139	0·2128
Propyljodid		0·1706	0·1566
Methyljodid		0·1364	0·1331
Benzol		0·3347	0·3253

Die Übereinstimmung ist trotz der ungeheuren Dichteänderung eine recht genügende. Ob die vorhandenen Differenzen auf Versuchsfehler, etwa

[1]) Wied. Ann. 11, 70. 1880. [2]) Wied. Ann. 9, 641. 1880.

eine partielle Kondensation der Dämpfe an den Wänden des Apparates, zurückzuführen sind, muss dahin gestellt bleiben. Auch mag hervorgehoben werden, dass die Refraktionskonstanten für Natriumlicht bestimmt sind, während sie theoretisch nur für unendlich lange Wellen gelten.

Weiteres über die Prüfung dieser und anderer Formeln ist im optischen Kapitel über Flüssigkeiten nachzusehen.

Drittes Buch.

Stöchiometrie der Flüssigkeiten.

Erstes Kapitel. Allgemeine Eigenschaften der Flüssigkeiten.

1. **Die Natur des Flüssigkeitszustandes.** Flüssigkeiten unterscheiden sich von Gasen zunächst dadurch, dass sie ein selbständiges Volum besitzen, welches zwar durch Änderungen des Druckes und der Temperatur modifiziert, aber nicht mehr ausschliesslich durch den Raum bestimmt wird, welcher der Substanz dargeboten ist, so dass, wenn der Druck unbegrenzt abnimmt, der von der Flüssigkeit eingenommene Raum nicht wie bei Gasen unbegrenzt zunimmt, sondern nur in geringem Masse bis zu einem konstanten Endwert sich vergrössert. Mit den Gasen teilen die Flüssigkeiten die leichte Beweglichkeit der Teilchen und die daraus entspringende Fähigkeit, Druckwirkungen nach allen Seiten gleichförmig fortzupflanzen, womit gleichfalls die vollständige Erfüllung der von den Flüssigkeiten eingenommenen Gefässanteile im Zusammenhange steht.

Wenn man die hypothetische Anschauung, welche über die Natur des Gaszustandes oben dargelegt worden ist, in ihren Grundlagen zu einer Theorie des Flüssigkeitszustandes verwerten will, so muss man zunächst annehmen, dass die gegenseitige Anziehung der letzten Teilchen oder Molekeln, welche bei den Gasen verschwindend klein war, bei den Flüssigkeiten beträchtliche Werte annimmt, so dass durch sie, und nicht mehr durch den äusseren Druck, der Raum bestimmt wird, welchen die Substanz erfüllt. Diese gegenseitige Anziehung muss so gross sein, dass sie die lebendige Kraft der Molekularbewegung übertrifft und somit die einzelnen Molekeln verhindert, den Gesamtraum zu verlassen. Dabei folgt aber aus der Beweglichkeit der Flüssigkeitsteilchen, dass durch die gegenseitige Anziehung keineswegs die Lage einer Molekel zu den anderen bestimmt wird, sondern nur die Entfernung derselben von einander; das Gleichgewicht, in welchem ein Flüssigkeitsteilchen innerhalb einer Masse

sich befindet, ähnelt dem einer Kugel auf einer Ebene; es ist indifferent. Wenn also die Molekeln der Flüssigkeiten nicht eine Kugelform besitzen, sondern eine andere, so dass ihre Anziehung nicht nach allen Seiten gleich ist, so kommt doch diese Ungleichheit nicht zur Geltung, solange die Substanz flüssig ist, und zwar wahrscheinlich, weil die Molekeln neben den fortschreitenden Bewegungen Rotationsbewegung haben, durch welche die vorhandenen Verschiedenheiten ausgeglichen werden.

2. **Kompressibilität der Flüssigkeiten.** Die Volumänderungen, welche Flüssigkeiten durch Änderungen des Drucks erfahren, sind sehr gering, so gering, dass sie früher ganz geleugnet wurden. Nach mehreren vergeblichen Versuchen, ihre Grösse genau zu messen, die von Nollet, Canton, Abich, Perkins und anderen herrühren, gelangte zuerst Oerstedt[1]) mittelst seines Piezometers zum Ziele. Dasselbe bestand aus einem thermometerähnlichen cylindrischen Gefässe, welches in einen kapillaren Hals auslief; nachdem dasselbe mit der Flüssigkeit gefüllt war, wurde es in einen starken Glascylinder gebracht, in welchem es von Wasser umgeben war, das durch eine Kompressionspumpe zusammengepresst werden konnte; ein Manometer mit Luft gab dabei den Druck an, während die Änderungen des Flüssigkeitsstandes in der Röhre durch einen Quecksilberfaden bemerklich gemacht wurde. Hierbei wird freilich nur die scheinbare Kompressibilität gemessen, da auch das Glasgefäss eine Volumverminderung durch den allseitigen Druck erfährt, dem es ausgesetzt ist. Oerstedt fand den Kompressionskoeffizienten, d. h. die Volumänderung durch den Druck einer Atmosphäre in Bruchteilen des Anfangsvolums gleich 0·0000047 für Wasser.

Ein ähnlicher Apparat wurde 1827 von Colladon und Sturm[2]) benutzt. Die Autoren versuchten der Zusammendrückung des Gefässes Rechnung zu tragen, indem sie an einem Stabe von gleichem Glase den linearen Elastizitätskoeffizienten bestimmten und den dreifachen Wert desselben als kubischen Kompressionskoeffizienten des Glasgefässes einführten; doch ist diese Rechnungsweise irrtümlich, da bei der Längsdehnung eine Änderung des Querschnittes eintritt, und somit die beiden erwähnten Koeffizienten gar nicht in der zur Rechnung angenommenen einfachen Relation stehen. Die Untersuchungen von Colladon und Sturm erstrecken sich auf folgende Körper: Quecksilber, Wasser, Alkohol, Äther, Ammoniaklösung, Äthylnitrat, Äthylacetat, Chloräthyl, Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Terpentinöl. Sie fanden im allgemeinen die Volumänderungen dem Druck proportional, in einzelnen Fällen mit dem Druck

[1]) Pogg. 9, 603. 1827. [2]) A. ch. ph. 35, 113, auch Pogg. 12, 39.



abnehmend, wenn letzterer stark anstieg. Ich gebe die gefundenen Werte nicht wieder, da sie durch die zweifelhafte Korrektion unsicher sind.

Späterhin nahm Regnault gelegentlich Kompressionsversuche an Flüssigkeiten vor, wobei er die Volumänderungen der Gefässe direkt bestimmte; mit seinen Apparaten untersuchte alsdann Grassi[1]) eine Reihe verschiedener Substanzen, wobei auf den Einfluss der Temperatur geachtet wurde. Es ergab sich eine Zunahme der Kompressibilität mit steigender Temperatur bei allen Flüssigkeiten mit Ausnahme des Wassers. Ferner glaubte Grassi eine Zunahme der Kompressibilität mit steigendem Druck beobachtet zu haben, entgegen dem, was Colladon und Sturm ermittelt hatten; dies Resultat ist indessen von keinem anderen Forscher bestätigt worden und somit aller Wahrscheinlichkeit nach irrig. Von stöchiometrischer Bedeutung sind Grassis Resultate nicht; allenfalls mag erwähnt werden, dass die Kompressibilität von Salzlösungen mit zunehmendem Gehalt geringer wurde. Ebenso brauchen die Bestimmungen von Jamin, Amaury und Descamps[2]) nur eben erwähnt zu werden, da sie nichts neues bringen. Cailletet[3]) hat die Kompressibilität bis zu sehr hohen Drucken (700 Atm.) untersucht; seine Resultate sind indessen noch mit dem Kompressionsfehler des Piezometers behaftet und somit nicht mit den von anderen Autoren erhaltenen vergleichbar.

Stöchiometrische Gesichtspunkte finden sich zuerst bei Amagat vor, welcher eine grössere Anzahl Flüssigkeiten untersuchte, indem er gleichzeitig die Temperatur innerhalb weiterer Grenzen änderte.[4]) Der Apparat bestand aus einem horizontalen Stück aus Eisen, das am Ende die Kompressionspumpe, auf der oberen Seite die Ansätze für das Piezometer und das Manometer trug. Ersteres war somit einem einseitigen Innendruck unterworfen, die dadurch hervorgebrachte Erweiterung beim Druck wurde aus der scheinbaren Kompressibilität des Wassers berechnet, unter der Voraussetzung, dass der von Grassi bestimmte Wert 0·0000480 die wahre darstelle. Das Manometer war ein geschlossenes Luftmanometer mit unterer Erweiterung, so dass das Quecksilber erst bei ca. 8 Atm. in die Röhre trat; dadurch wurde die Ablesung genauer gemacht. Beide Apparatteile waren von Wasserbädern umgeben, die eine konstante Temperatur herzustellen ermöglichten. Diese musste einige Zeit erhalten werden, da die Flüssigkeiten ihren dem Druck entsprechenden Gleichgewichtszustand nur allmählich annahmen.

Die nachstehende Tabelle giebt einen Überblick der erhaltenen Werte.

---

1) A. ch. ph. (3) 31, 437. 1850 2) C. rend. 66, 1104. 1868 und ib. 68, 1564. 1869 3) C. rend. 75, 77. 1870. 4) A. ch. ph. (5) 11, 520. 1877.



Die erste Kolumne gilt für Zimmertemperatur (13 — 15°), die zweite für die Siedetemperatur des Wassers (99 — 100°). Sämtliche Koeffizienten sind mit 1000000 multipliziert.

	I	II		I	II
Chloräthyl	153	487	Pentan	172	529
Bromäthyl	—	294	Hexan	143	356
Äther	166	523	Heptan	122	270
Methylacetat	96·8	250	Benzol	90	187
Äthylacetat	104	250	Chloroform	—	206
Methylalkohol	104	221	Schwefelkohlenstoff	87·2	174
Äthylalkohol	101	202	Aceton	109	286
Amylalkohol	88·2	154			

An allgemeinen Resultaten findet Amagat zunächst, dass zwischen Flüchtigkeit und Kompressibilität kein einfacher Zusammenhang besteht; so ist erstere grösser beim Chloräthyl als beim Äther und Pentan, während die letztere umgekehrt kleiner ist. In anderen Fällen findet das Umgekehrte statt. Der Gehalt an Schwefel, Chlor und Brom vermindert die Kompressibilität, wie er die Dichtigkeit vermehrt. Die homologen Alkohole und Ester zeigen keine Regelmässigkeit, wohl aber die Kohlenwasserstoffe, bei denen mit zunehmendem Molekulargewicht die Kompressibilität abnimmt.

Die befremdliche Angabe Grassis, dass die Kompressibilität mit steigendem Druck zunehme, erweist sich als irrtümlich; es findet im Gegenteil eine starke Abnahme statt. Ganz so gross, wie Amagat sie angiebt, ist sie wahrscheinlich nicht, da bei 38 Atm. das Luftmanometer schon vorausgeht.

Beziehungen zu anderen physikalischen Eigenschaften sind vorhanden; speziell prüft Amagat eine von Dupré aufgestellte Relation zwischen Wärmeausdehnung und Kompressibilität:

$$\beta' = \frac{T'}{T} \cdot \frac{\alpha'}{\alpha} \left(\frac{\Delta}{\Delta'}\right)^2 \cdot \beta$$

wo β der Kompressions-, α der Ausdehnungskoeffizient bei konstantem Druck, Δ die Dichte und T die absolute Temperatur ist; die gestrichelten Buchstaben gelten für die Temperatur T'. Nach Drion ist der Ausdehnungskoeffizient des Chloräthyls bekannt; Amagat berechnet folgende Kompressionskoeffizienten:

Temp.	11°	30°	60°	80°	100°
β gef.	138	165	259	360	505
β ber.	—	170	254	353	508

woraus sich eine genügende Übereinstimmung ergiebt.

Damit schliessen die Untersuchungen über die Kompressibilität der Flüssigkeiten ab. Man kann nicht sagen, dass die vorhandenen Daten

irgend eine Andeutung von stöchiometrischen Gesetzen geben; auch hängt die fragliche Konstante offenbar in zu komplizierter Weise von der Temperatur ab, als dass sich irgend welche auf der Hand liegende Relationen erwarten liessen. Wenn die Molekulartheorie hinreichend entwickelt sein wird, um die Erscheinungen durch Formeln mit wohl definierten Konstanten auszudrücken, werden sich Relationen zwischen diesen und der chemischen Zusammensetzung erwarten lassen. Zeigt sich ja doch sogar die Kompressibilität von Flüssigkeitsgemengen anders, als sie sich aus der ihrer Bestandteile berechnet[1]); wie viel weniger wird sie sich also bei chemischen Verbindungen in Beziehung zu der der Komponenten setzen lassen.

3. **Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten.** Änderungen der Temperatur bringen in Flüssigkeiten Änderungen des Volums mit sich, die bei weitem am häufigsten in gleichem Sinne erfolgen: beide nehmen gleichzeitig zu oder ab. Von diesen allgemeinen Regeln macht wie bekannt das Wasser bei niederen Temperaturen eine Ausnahme; sein Volum hat bei $+4^0$ ein Minimum und nimmt von da bis 0^0 und darüber hinaus mit abnehmender Temperatur zu.

Im allgemeinen kann man den Einfluss der Temperatur auf das Volum der Flüssigkeiten durch eine Formel von der Gestalt $V_t = V_0 (1 + at + bt^2 + ct^3 + \ldots)$ wiedergeben, wo V_t das Volum bei der Temperatur t^0, V_0 das bei 0^0 ist, und $a, b, c, \ldots$ Konstanten sind, die von der Natur der Flüssigkeit abhängen. Die Formel hat keine theoretische Bedeutung, sondern rein empirischen Charakter; da sich jede kontinuierliche Funktion durch derartige Potenzreihen mit beliebiger Annäherung darstellen lässt, so dient eine solche überall dort, wo das rationelle Gesetz der Erscheinung noch nicht gefunden ist. Die Konstanten der Formel werden durch eine entsprechende Zahl von Beobachtungen der Grössen V_t und t gefunden, indem man diese Daten in die Formel einsetzt und auf diese Weise soviel Gleichungen gewinnt, als zur Bestimmung der Unbekannten $a, b, c, \ldots$ erforderlich sind.

Man versteht unter dem Ausdehnungskoeffizienten einer Flüssigkeit das Verhältnis der Änderung des Volums und der Temperatur, wobei das Volum bei 0^0 gleich Eins gesetzt wird. Der algebraische Ausdruck des Ausdehnungskoeffizienten α ist somit $\alpha = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{dV}{dt}$. Wendet man diese Definition auf die oben gegebene empirische Formel an, so findet man $\alpha = a + 2bt + 3ct^2 + \ldots$ Ändert sich das Volum der Flüssigkeit pro-

---

[1]) Dupré und Page, Phil. trans. 1869, 591.

portional der Temperatur, was bei einigen Substanzen innerhalb beschränkter Temperaturgrenzen zuweilen vorkommt, so fallen die Grössen b, c, ... weg und der Ausdehnungskoeffizient hat den konstanten Wert a; in den meisten Fällen jedoch haben die Koeffizienten b, c, ... Werte, und der Ausdehnungskoeffizient ist keine konstante Zahl, sondern von der Temperatur abhängig.

Den in obiger Weise definierten Ausdehnungskoeffizienten pflegt man den wahren zu nennen und unterscheidet von ihm den mittleren. Dieser ist eine zur Erleichterung der Rechnung gemachte Fiktion; indem man nämlich annimmt, der fragliche Körper dehne sich zwischen bestimmten Temperaturgrenzen gleichförmig aus, bestimmt man, wie gross der Ausdehnungskoeffizient sein müsste, um die wirklich beobachtete Volumänderung darzustellen. Die algebraische Definition des mittleren Ausdehnungskoeffizienten μ zwischen den Temperaturen t_1 und t_2 ist demgemäss $\mu = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{V_{t_2} - V_{t_1}}{t_2 - t_1}$; der mittlere Ausdehnungskoeffizient unterscheidet sich vom wahren, wie der Differenzenquotient vom Differentialquotienten.

Da die wesentlichste stöchiometrische Bedeutung der Wärmeausdehnung von Flüssigkeiten in ihrem Einfluss auf die Volumverhältnisse liegt, so wird sie in dem betreffenden Kapitel genauer besprochen werden. Hier mögen einige Tabellen über die praktisch wichtige Wärmeausdehnung des Wassers und Quecksilbers Platz finden.

Erstere ist von zahlreichen Physikern mit sehr wechselnden Resultaten untersucht worden; die zuverlässigsten Bestimmungen rühren von Hagen, Matthiessen, Pierre, Kopp, Rosetti und Jolly her und sind von Rosetti [1]) und von Volkmann [2]) berechnet worden. Ich reproduziere weiter unten die Tabelle des letzteren, da Rosetti bei seiner Berechnung nicht berücksichtigt hat, dass mehrere ältere Autoren (bis Kopp) zur Ermittelung der Wärmeausdehnung ihrer Apparate einen falschen Wert für die Ausdehnung des Quecksilbers (den von Dulong) benutzt haben.

Die Ausdehnung des Wassers zeigt wie erwähnt eine Anomalie den übrigen Flüssigkeiten gegenüber, indem sie von 0° bis 4° negativ ist und von da ab positiv wird. Das Volum einer gegebenen Wassermasse hat also bei + 4° C. einen minimalen Wert, und nimmt von da aus zu, ob die Temperatur steigt oder sinkt. Auch unter 0° zeigt das Wasser, wenn man es vor dem Erstarren bewahrt, ein mit abnehmender Temperatur beständig anwachsendes Volum. Man hat dies Verhalten damit in Zu-

[1]) A. ch. ph. (4) 17, 370. 1869. [2]) Wied. Ann. 14, 260. 1881.

sammenhang gebracht, dass das Wasser beim Erstarren sich ausdehnt, während bei weitem die meisten Körper hierbei ihr Volum vermindern, indem man annahm, dass Wasser in der Nähe von 0° eine „Lösung von Eis in Wasser“ sei, welche ein grösseres Volum besitze, als es dem Wasser allein zukäme. Indessen haben wir zu wenig präzise Vorstellungen davon, welches der molekulare Unterschied von Eis und Wasser ist, um diese Betrachtungsweise verwerten zu können, und dann steht ihr der Umstand entgegen, dass in der Nähe des Erstarrungspunktes solcher Körper, welche sich beim Festwerden erheblich zusammenziehen, keineswegs eine entsprechende entgegengesetzte Änderung der Ausdehnung zu beobachten ist. Interessant wäre die Untersuchung solcher Flüssigkeiten, welche wie Wasser beim Erstarren sich ausdehnen, z. B. des geschmolzenen Wismuths, in der Nähe der Erstarrungstemperatur.

Die Dichte des Wassers bei + 4° C. wird, wie bekannt, gleich Eins gesetzt, indem alle anderen Dichtigkeiten auf diese bezogen werden. Ein kcm Wasser von + 4° C. soll demgemäss genau ein Gramm wiegen. Indessen ist das Gewicht von einem kcm Wasser bei 4° keineswegs mit voller Genauigkeit bekannt, und die internationale Meterkommission arbeitet eifrig an der Feststellung desselben. Für die meisten praktischen Bedürfnisse sind indessen die Daten der nachstehenden Tabelle von vollkommen ausreichender Genauigkeit; sie ist, wie erwähnt, von Volkmann berechnet worden,[1] bei dem auch die bezüglichen Litteraturausweise nachgesehen werden können. Die Dichte und das Volum sind bei 4° = 1 gesetzt.

Ausdehnung des Wassers.

	Volum	Diff.	Dichte		Volum	Diff.	Dichte
0°	1·000122	55	0·999878	13°	1·000570	133	0·999430
1	1·000067	39	0·999933	14	1·000703	144	0·999297
2	1·000028	21	0·999972	15	1·000847	150	0·999154
3	1·000007	7	0·999993	16	1·000997	165	0·999004
4	1·000000	8	1·000000	17	1·001162	177	0·998839
5	1·000008	23	0·999992	18	1·001339	188	0·998663
6	1·000031	36	0·999969	19	1·001527	204	0·998475
7	1·000067	51	0·999933	20	1·001731	208	0·998272
8	1·000118	63	0·999882	21	1·001939	217	0·998065
9	1·000181	80	0·999819	22	1·002156	227	0·997849
10	1·000261	89	0·999739	23	1·002385	238	0·997623
11	1·000350	106	0·999650	24	1·002621	247	0·997386
12	1·000456	114	0·999544	25	1·002868		0·997140

[1] Wied. Ann. 14, 260. 1881.

	Volum	Diff.	Dichte	Diff.
25°	1·00287	138	0·99714	137
30	1·00425	161	0·99577	160
35	1·00586	184	0·99417	181
40	1·00770	204	0·99236	201
45	1·00974	223	0·99035	218
50	1·01197	239	0·98817	233
55	1·01436	258	0·98584	250
60	1·01694	273	0·98334	263
65	1·01967	294	0·98071	282
70	1·02261	311	0·97789	296
75	1·02572	319	0·97493	302
80	1·02891	334	0·97191	315
85	1·03225	349	0·96876	327
90	1·03574	367	0·96549	340
95	1·03941	282	0·96209	353
100	1·04323		0·95856	

Noch häufiger als die Wärmeausdehnung des Wassers wird die des Quecksilbers bei physikalisch-chemischen Messungen gebraucht. Dieselbe ist sehr genau von Regnault bestimmt worden, dessen Versuchsergebnisse hernach einer wiederholten Neuberechnung, insbesondere durch Bosscha, Wüllner und Levy unterzogen wurden. Ich gebe die von dem letzteren Gelehrten berechneten Werte wieder, bezogen auf die von Volkmann bestimmte Dichte des Quecksilbers 18·5953 bei 0°. (Die Tabelle ist entnommen aus Landolt und Bernstein, Phys.-chem. Tab. Berlin, 1883).

Temp.	Mittlerer Ausdehnungskoeff.	Volum	Dichte	Volum von 1 g Quecksilber
0°	0·00018129	1·0000000	13·5953	0·0735548
10	18133	1·0018133	5767	0·0736882
20	18137	1·0036275	5462	0·0738217
30	18143	1·0054429	5217	0·0739552
40	18149	1·0072594	4973	0·0740888
50	18157	1·0090783	4730	0·0742226
60	18105	1·010899	4487	0·0743565
70	18174	1·012722	4245	0·0744906
80	18184	1·014547	4004	0·0746249
90	18195	1·016376	3763	0·0747594
100	0·00018207	1·018207	13·3522	0·0748941
110	18220	1·020042	3282	0·0750390
120	18234	1·021881	3042	0·0751643
130	18249	1·023723	2802	0·0752998
140	18264	1·025570	2563	0·0754356
150	18281	1·027421	2324	0·0755716
160	18298	1·029277	2086	0·0757083
170	18317	1·031139	1847	0·0758452
180	18336	1·033005	1609	0·0759825
190	18356	1·034877	1371	0·0761202

Temp.	Mittlerer Ausdehnungskoeff.	Volum	Dichte	Volum von 1 g Quecksilber
200	0·00018378	1·036755	13·1133	0·0762583
210	18400	1·038639	0895	0·0763696
220	18423	1·040530	0657	0·0765360
230	18446	1·042427	0420	0·0766755
240	18471	1·044331	0182	0·0768156
250	18497	1·046243	12·9944	0·0769562
260	18524	1·048162	9706	0·0770974
270	18551	1·050088	9468	0·0772391
280	18580	1·052023	9230	0·0773814
290	18609	1·053967	8992	0·0775243
300	0·00018640	1·055919	12·8753	0·0776699
310	18671	1·057879	8515	0·0778121
320	18703	1·059849	8276	0·0779570
330	18736	1·061829	8037	0·0781026
340	18770	1·063818	7797	0·0782490
350	18805	1·065817	7558	0·0783960
360	18841	1·067827	7317	0·0785438

4. Bestimmung der Dichte. Im Anschluss an diese Tabellen mögen an dieser Stelle die Methoden zur Bestimmung der Dichte und der Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten besprochen werden. Unter Dichte oder Dichtigkeit einer Flüssigkeit versteht man das Verhältnis ihrer Masse zu ihrem Volum, $d = \frac{m}{v}$. Da nun als Masseneinheit das Gramm dient, als Volumeinheit das Kubikcentimeter oder das Volum von einem Gramm Wasser von 4°, so lässt sich auch die Dichte definieren als das Verhältnis der Gewichte (die den Massen proportional sind) der Flüssigkeit und des gleichen Volums Wasser von 4° C.

Reziprok der Dichte, für welche auch häufig der Ausdruck spezifisches Gewicht gebraucht wird, ist das spezifische Volum $\varphi = \frac{m}{v}$, das Volum der Masseneinheit. Diese Form der Beziehung ist die rationellere, da es richtiger ist, die veränderliche Eigenschaft, das Volum, auf die unter allen Umständen unveränderliche, die Masse, zu beziehen, wie beim spezifischen Volum geschieht, als umgekehrt. Auch erfordern sämtliche Probleme der Stöchiometrie, welche sich auf die Raumerfüllung beziehen, die Zugrundelegung der spezifischen Volume. In der Praxis ist leider der Gebrauch der spezifischen Gewichte beinahe ausschliesslich herrschend, doch ist der Ersatz durch die spezifischen Volume dringend zu wünschen.

Bei der praktischen Ausführung von Dichtebestimmungen hat man auf den Gewichtsverlust der Stoffe durch den Auftrieb der Luft Rück-

sicht zu nehmen. Ist das scheinbare Gewicht in der Luft = p, und das Gewicht der verdrängten Luft $= \Delta$, so ist die wahre Dichte $s = \frac{p - \Delta}{w - \Delta}$, wo w das scheinbare Gewicht des gleichen Volums Wasser von 4° C ist. Die Grösse Δ findet man durch Multiplikation des Volums des Gefässes in Kcm mit dem Gewicht von einem Kcm Luft unter den Umständen des Versuches, wie es auf S. 131 gegeben ist.

Ferner ist man häufig nicht in der Lage, den Vergleich mit Wasser von 4° C durchzuführen; man muss alsdann das gefundene Verhältnis von Substanz- und Wassergewicht noch mit dem spezifischen Gewicht des Wassers nach der Tabelle S. 257 multiplizieren.

Da die Berechnung des Gewichtes von 1 kcm Luft unter den Versuchsumständen mannigfaltige Beobachtungen (Barometer, Thermometer und Hygrometer) erfordert, und schliesslich doch nicht ganz ohne willkürliche Voraussetzungen gemacht werden kann, so ist es zweckmässiger, nach dem Vorschlage von Verbeck[1]) das fragliche Gewicht direkt zu bestimmen. Man bedient sich dazu zweier Gewichte von gleichem Material, von denen das eine hohl gearbeitet ist, so dass der Hohlraum ein bestimmtes Volum, etwa 1 l fasst. Zuerst werden die Gewichte vollkommen gleich schwer gemacht, wobei das Hohlgewicht offen ist, dann wird dieses vollständig luftleer gepumpt und hermetisch verschlossen. Der Gewichtsunterschied beider Körper giebt nun unmittelbar das Gewicht eines entsprechenden Luftvolums unter den Versuchsumständen mit aller Genauigkeit an.

Handelt es sich nicht um die äusserste Schärfe der Bestimmungen, so genügt es, für das Gewicht von 1 kcm Luft einen mittleren Wert 0·0012 zu setzen. Die scheinbare Dichte S kann dann nach der folgenden Tafel korrigiert werden.

S	Corr.	S	Corr.	S	Corr.
0·7	— 0·00036	2·0	+ 0·0012	8·0	+ 0·0084
8·8	— 0·00024	3·5	+ 0·0018	8·5	+ 0·0090
0·9	— 0·00012	3·0	+ 0·0024	9·0	+ 0·0096
1·0	± 0·00000	3·5	+ 0·0030	9·5	+ 0·0102
1·1	+ 0·00012	4·0	+ 0·0036	10·0	+ 0·0108
1·2	+ 0·00024	4·5	+ 0·0042	10·5	+ 0·0114
1·3	+ 0·00036	5·0	+ 0·0048	11·0	+ 0·0120
1·4	+ 0·00048	5·5	+ 0·0054	11·5	+ 0·0126
1·5	+ 0·00060	6·0	+ 0·0060	12	+ 0·0132
1·6	+ 0·00072	6·5	+ 0·0066	13	+ 0·0144
1·7	+ 0·00084	7·0	+ 0·0072	14	+ 0·0156
1·8	+ 0·00096	7·5	+ 0·0078	15	+ 0·0168
1·9	+ 0·00108			16	+ 0·0180
				17	+ 0·0192
				18	+ 0·0204

[1]) Dinglers polyt. Journ. 227, 400. 1878.

Wie man sieht, sind die Korrektionen nicht gross; die Vernachlässigung des Luftgewichts bringt im Maximo ein pro Mille, die der Ausdehnung des Wassers etwa zwei pro Mille mit sich. Für Stoffe, die leichter als Wasser sind, addieren sich die Fehler, für schwerere subtrahieren sie sich und kompensieren sich damit teilweise.

5. **Verfahren bei Dichtebestimmungen.** Die experimentellen Methoden zur Bestimmung spezifischer Gewichte flüssiger Körper laufen meist darauf hinaus, die Gewichte gleicher Volume der Flüssigkeit und destillierten Wassers zu bestimmen. Ein sehr einfacher und zweckmässiger Apparat dazu ist von H. Kopp[1]) angegeben und unter dem Namen des Regnaultschen Pyknometers bekannt. Er besteht aus einem Kölbchen mit verengtem Halse und einer Marke daran. Man bestimmt das Gewicht des Kölbchens in leerem Zustande, sowie, wenn es mit Wasser und mit der Flüssigkeit gefüllt ist; sind diese drei Gewichte p_1, p_2, p_3, so ist das unkorrigierte spezifische Gewicht $S = \frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1}$.

Da die in einem solchen Kölbchen enthaltenen Flüssigkeiten stets denselben Raum einnehmen, so ist der Wert Δ der Gleichung auf S. 260 stets derselbe. Man findet ihn annähernd durch Multiplikation des Wassergewichts $p_2 - p_1$ mit dem Gewicht von einem kcm Luft, 0·0012 g. Am zweckmässigsten ist es daher, garnicht erst das scheinbare spezifische Gewicht zu berechnen, sondern das Gewicht der verdrängten Luft zu dem Eigengewicht des Kölbchens zu addieren und die so erhaltene Grösse $p_1 + \Delta$ von p_2 und p_3 zu subtrahieren. Es ist dann das wahre spezifische Gewicht

$$S = \frac{p_3 - (p_1 + \Delta)}{p_2 - (p_1 + \Delta)}.$$

Sehr bequem und genau ist eine von Sprengel[2]) angegebene Form des Pyknometers, die ich zur Erleichterung der Handhabung noch etwas modifiziert habe,[3]) sie ist beistehend abgebildet. Die Öffnung a ist eine kapillare Spitze, bei b ist an einer etwas verengten Stelle der Glasröhre die Marke angebracht. Man füllt die Vorrichtung, indem man mittelst eines verengten Gummischlauchs an a saugt und dabei den Arm b in die Flüssigkeit senkt. Zur Erzielung einer bestimmten Temperatur hängt man das Pyknometer in ein Wasserbad und stellt nach Ausgleichung der Temperatur den Flüssigkeitsmeniskus auf die Marke ein, indem man bei a entweder durch ein Röllchen Fliesspapier etwas Flüssigkeit absaugt, oder durch einen an einem Glasstab hängenden Tropfen Flüssigkeit nachfüllt.

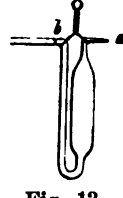


Fig. 13.

---

[1]) Pogg. 72, 34. 1847. [2]) Pogg. 150, 459. 1873. [3]) J. pr. Ch. (2) 16, 396. 1877.

Die Berechnung der Resultate ist dieselbe, wie sie eben auseinandergesetzt wurde.

Eine Modifikation der Dichtebestimmungen bei Flüssigkeiten, die aber auf demselben Prinzipe beruht, ist die Auswägung des Gewichtsverlustes, welchen ein eingesenkter Körper erleidet. Derselbe ist gleich dem Gewicht der verdrängten Flüssigkeit; macht man also zwei Bestimmungen, indem der Körper einmal in destilliertem Wasser, sodann in der fraglichen Flüssigkeit gewogen wird, so hat man die Gewichte gleicher Flüssigkeitsvolume, deren Quotient das spezifische Gewicht ist. Durch die Anwendung von Gewichten, deren Einheit der Gewichtsverlust des Senkkörpers in Wasser ist, sowie durch Benutzung des Satzes, dass an einem Hebel die angreifenden Kräfte proportional dem Hebelarm wirken, hat Mohr [1]) dieser Methode eine sehr bequeme und wenig Material erfordernde Form gegeben, die das spezifische Gewicht ohne Rechnung zu finden gestattet.

6. **Aräometrische Methoden.** Eine andere Gruppe von Methoden beruht darauf, dass ein schwimmender Körper in eine Flüssigkeit soweit einsinkt, bis er ein dem seinigen gleiches Gewicht derselben verdrängt hat.

Man kann von dem Prinzip zweierlei Anwendungen machen; entweder beschwert man den Schwimmkörper so lange mit Gewichten, bis er zu einer bestimmten Marke, die an einem möglichst schmalen Teil desselben angebracht ist, einsinkt und hat dann im Gesamtgewicht des Schwimmers plus den Zulagegewichten die Gewichte gleicher Flüssigkeitsvolume, oder man macht den oberen Teil desselben cylindrisch und trägt auf ihm eine Skala ab, die direkt spezifische Gewichte abzulesen gestattet. In letzterer Form sind die Instrumente, Aräometer genannt, zwar weniger genau, aber äusserst bequem, und werden für annähernde Bestimmungen vielfach gebraucht.

Eine weitere Methode endlich ist auf den Satz der Hydrostatik basiert, dass in kommunizierenden Röhren verschiedene Flüssigkeiten Höhen einnehmen, die den spezifischen Gewichten umgekehrt proportional sind. Instrumente der verschiedensten Art sind nach diesem Prinzip konstruiert worden, doch ohne dass eines von ihnen in allgemeinen Gebrauch gekommen wäre, wozu den Aräometern und der Mohrschen Wage gegenüber auch kaum eine Notwendigkeit vorliegt.

7. **Bestimmung der Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten.** Die eben geschilderten Arten des Verfahrens, Flüssigkeitsdichten zu bestimmen, lassen sich natürlich bei verschiedenen Temperaturen ausführen und gewähren so die Möglichkeit, auch die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten zu ermitteln. In der That ist diese pyknometrische Methode früher

[1]) Pharm. Technik, Braunschw. 1853. S. 348.



häufig in Gebrauch gewesen, sie wird gegenwärtig jedoch wenig angewandt. Es ist nämlich nicht zu vergessen, dass das Pyknometer bei verschiedenen Temperaturen verschiedenes Volum hat; man muss also entweder für alle diese Volume das Gewicht des Wassers bestimmen, oder besser ein für allemal die Wärmeausdehnung des Glases feststellen. Zu diesem Zweck füllt man das Pyknometer mit Quecksilber an und bestimmt das Gewicht des letzteren bei 0° und bei 100°. Das Gewicht des Quecksilbers, welches bei dieser Temperaturerhöhung ausfliesst, dividiert durch das, welches bei 0° das Pyknometer erfüllte, giebt die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers zwischen 0° und 100°, welche der Unterschied zwischen der wahren Ausdehnung des Quecksilbers 0·018207 und der des Glases ist; subtrahiert man daher die scheinbare Ausdehnung von der wahren, so bleibt die des Glases, die man noch mit 100 zu dividieren hat, um den Ausdehnungskoeffizienten, oder die Vergrösserung der Volumeinheit durch 1° Temperaturerhöhung zu bekommen.

Die Pyknometer können jede beliebige Form haben; da aber die Flüssigkeiten bei höherer Temperatur absorbierte Gase in Blasen entweichen lassen, so muss dafür Sorge getragen werden, dass entweder eine vorgängige Entgasung unter der Luftpumpe oder durch fortgesetztes Kochen stattfindet, oder dass die Blasen leicht entfernt werden können. Letzteres bezweckt die von Schiff angewandte Form des Pyknometers, welches aus einem Kölbchen mit cylindrischem, engem Halse besteht, auf dem eine Teilung statt des einfachen Striches sich befindet.[1]) Schiff erhitzt das Kölbchen in dem Dampfe derselben Flüssigkeit, welche es erfüllt, und liest den Teilstrich ab, auf welchem sich der Inhalt im Halse einstellt, nachdem die Luftbläschen entwichen sind, und ein eventueller Überschuss der Flüssigkeit mittelst einer kapillaren Pipette fortgenommen ist. Natürlich muss durch vorgängige Versuche das Verhältnis der Röhrenteilung zum Inhalte des Kölbchens, am besten durch Auswägen mit Quecksilber, bestimmt worden sein.

8. **Dilatometrische Methode.** Da kleine Änderungen eines Flüssigkeitsvolums sich leichter und genauer messen als wägen lassen, so wird gegenwärtig zur Bestimmung der Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten meist die dilatometrische Methode benutzt, bei welcher eine konstante Menge derselben in einem thermometerartigen Gefässe mit geteilter, cylindrischer Röhre den verschiedenen Temperaturen ausgesetzt wird; die Volumveränderungen werden an der Teilung abgelesen. Die Methode ist von Despretz, Pierre und namentlich von Kopp[2]) ausgebildet worden. Man erhält direkt auch hier nur die scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeiten,

[1]) Lieb. Ann. 220, 71. 1883. [2]) Pogg. 72, 1. 1847.

d. h. ihre wahre, vermindert um die des Glases, und muss letztere durch Quecksilber vorher bestimmen. Ebenso muss die Röhre, wenn sie nicht genau cylindrisch ist, vorher kalibriert werden, auch ist das Verhältnis des Kugelinhalts zu dem Inhalt einer Abteilung der Röhre durch Auswägen mit Quecksilber festzustellen.

Die Form der Dilatometer ist gewöhnlich die einer Röhre mit angeblasener Kugel. Des leichteren Füllens und Entleerens halber empfiehlt es sich, noch eine zweite kapillare Röhre anzubringen, die man nach dem Füllen verschliesst.

Eine besondere Schwierigkeit bei dilatometrischen Versuchen liegt darin, dass der die Röhre erfüllende Flüssigkeitsanteil meist nicht die Temperatur der Kugel hat; dadurch erscheint die Ausdehnung kleiner, als sie sein sollte. Kopp korrigiert den Fehler dadurch, dass er mittelst eines von aussen an die Röhre gelegten Thermometers die mittlere Temperatur des herausragenden Flüssigkeitsfadens bestimmt, und mittelst des aus der unmittelbaren Beobachtung annähernd gefundenen Ausdehnungskoeffizienten auf die Temperatur der Kugel reduziert, doch ist das Verfahren nicht einwurfsfrei, da es sehr schwer hält, die Temperatur des Flüssigkeitsfadens zu erfahren. Empfehlenswerter ist, das ganze Dilatometer auf gleiche Temperatur zu bringen, was am leichtesten gelingt, wenn man im Dampf erwärmt.

Wegen der Einzelheiten des Verfahrens und der Berechnung muss auf die Arbeiten von Kopp[1]) und Rosetti[2]) verwiesen werden. Es mag nur noch erwähnt werden, dass die von Rosetti behauptete Abhängigkeit der Glasausdehnung von der Temperatur zwischen 0° und 100° nicht existiert, sondern, wie Volkmann gezeigt hat, nur durch Benutzung eines nicht genauen Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers der Anschein einer solchen hervorgerufen wurde.

Zweites Kapitel.
Beziehungen zwischen dem Gas- und Flüssigkeitszustande.

1. **Verflüssigung der Gase.** Wenn man eine Gasmasse bei konstanter Temperatur einem immerfort steigenden Drucke unterwirft, so können zwei Fälle eintreten. Der erste ist schon eingehend besprochen worden: das Volum nimmt anfangs meist etwas schneller ab, als der

[1]) Pogg. 72, 1. 1847. [2]) A. ch. ph. (4) 17, 370. 1869.



Druck zunimmt, darauf in gleichem Masse und bald darnach langsamer; bei sehr grossen Druckwerten endlich wird die Abnahme des Volums mit steigendem Druck nur sehr geringfügig, und die Erscheinung ändert sich auch bei den extremsten Drucksteigerungen nicht wesentlich.

Im zweiten Falle beginnt die Erscheinung in gleicher Weise, das Volum nimmt schneller ab, als der Druck zunimmt. Diese Abweichung gleicht sich aber bei zunehmendem Druck nicht aus, wie oben, sondern sie steigert sich mehr und mehr, und bei einem bestimmten Druck tritt plötzlich eine neue Erscheinung ein: das Gas ist nicht mehr homogen, sondern es hat einen Anteil ausgesondert, welcher sich anders verhält: das Gas ist teilweise verflüssigt worden. Bei dem Drucke, unter welchem diese Erscheinung eintritt, verringert sich nun das Volum sprungweise; ohne dass wir den Druck zu erhöhen brauchen, geht alles Gas in den flüssigen Zustand über und erst wenn dies erreicht ist, kann der Druck (konstante Temperatur vorausgesetzt) wieder erhöht werden. Alsdann verhält sich der neue Körper, die entstandene Flüssigkeit, ähnlich, wie ein sehr stark komprimiertes Gas, indem er dem Drucke nur in geringem Masse weicht.

Die umgekehrte Reihe von Erscheinungen findet statt, wenn wir von einer Flüssigkeit, die unter sehr starkem Drucke steht, ausgehen, und bei konstanter Temperatur allmählich denselben vermindern. Zuerst nimmt das Volum der Flüssigkeit um ein Geringes zu; bei einem bestimmten Werte des Druckes zerfällt sie in zwei heterogene Teile, einen, der den alten Zustand beibehält und einen zweiten, gasförmigen. So lange nun noch Flüssigkeit vorhanden ist, ist es nicht möglich, den Druck weiter zu vermindern; sobald dies versucht wird, verwandelt sich ein neuer Anteil der Flüssigkeit in Gas, der Druck stellt sich wieder her und das dauert fort, bis wiederum der Raum homogen, aber nunmehr mit einem Gase erfüllt ist. Alsdann entspricht weiterer Druckverminderung eine Vermehrung des Volums, welche sich mehr und mehr dem genauen Verhältnis der umgekehrten Proportionalität annähert; es ist der vollkommene Gaszustand eingetreten.

2. **Bedingungen des Flüssigkeitszustandes.** Wie man aus dieser Darlegung ersieht, ist die Existenz einer Flüssigkeit im allgemeinen an das Vorhandensein eines bestimmten Druckminimums gebunden. Man nennt diesen Druck die Spannkraft des Dampfes der Flüssigkeit bei der bestimmten Temperatur. Er ist dadurch charakterisirt, dass bei ihm allein die Existenz von Flüssigkeit und Dampf in Berührung mit einander möglich ist; bei jedem stärkeren Drucke existiert nur Flüssigkeit, bei jedem schwächeren nur Gas oder Dampf. Im übrigen hängt der Dampfdruck von der Natur der Flüssigkeit und der Temperatur ab; von letz-

terer in der Weise, dass er mit steigender Temperatur zunimmt. Stellt also P den Dampfdruck, t die Temperatur dar, so kann man setzen $P = f(t)$, wobei über die Natur der Funktion f zunächst nur soviel ausgesagt wird, dass $f(t)$ gleichzeitig mit P zunimmt.

Ferner ist aber die Existenz der Flüssigkeit an ein Temperaturminimum gebunden, denn dasselbe Gas kann sich, je nach der Temperatur, bei welcher es zusammengedrückt wird, sowohl dem ersten wie dem zweiten Falle gemäss verhalten, d. h. es kann entweder kontinuierlich zusammengedrückt werden, ohne sich in zwei heterogene Anteile zu spalten, oder es verwandelt sich bei einem bestimmten Werte des Druckes in eine Flüssigkeit. Das Verdienst, diese beiden Fälle und ihre Verknüpfung zuerst genau unterschieden zu haben, kommt Andrews zu,[1] durch dessen Forschungen wir eine wesentlich neue Auffassung der Beziehung zwischen dem Gas- und Flüssigkeitszustande gewonnen haben.

3. **Kritischer Zustand.** Presst man mittelst eines geeigneten Apparats Kohlensäure in eine Glasröhre, während die Temperatur unter 30°92 ist, so vermindert sich das Volum, gemäss der bekannten Abweichung vom Boyleschen Gesetz schneller, als der Druck zunimmt, und unter einem Druck, der bei 0° 35·4 Atm., bei 13°1 schon 48.9 Atm. beträgt, verdichtet sie sich zu einer Flüssigkeit. Je höher die Temperatur ist, um so stärker muss der Druck sein; bei 30° beträgt er 73 Atm.; bei nur wenig höherer Temperatur, 31°, dagegen kann der Druck um das Vielfache gesteigert werden, es erscheint keine Flüssigkeit. Andrews nennt die Temperatur, bei welcher dies eintritt, die k r i t i s c h e T e m p e r a t u r und den Druck, unter welchem zunächst unterhalb der kritischen Temperatur eben noch Verflüssigung eintrat, den k r i t i s c h e n D r u c k.

Füllt man eine Röhre zum Teil mit flüssiger Kohlensäure an und verschliesst sie, so kann man bei steigender Erwärmung beobachten, wie die Trennungslinie zwischen der Flüssigkeit in der Nähe von 30° schnell undeutlich wird; bei 30°92 verschwindet sie, es zeigt sich eine eigentümliche wallende Bewegung innerhalb der Röhre; der Inhalt wird homogen und bleibt so bei allen höheren Temperaturen. Dies Verhalten der Flüssigkeiten unter dem Druck ihres eigenen Dampfes hatte schon Caignard de la Tour[2] beobachtet, und Mendelejew[3] hatte diese Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit unabhängig vom Drucke in den Gaszustand übergeht, die absolute Siedetemperatur derselben genannt; sie ist identisch mit Andrews kritischer Temperatur.

[1]) Phil. trans. 1869, II und Pogg. Erg. 5, 64. 1871.
[2]) Ann. chim. phys. 21, 127 u. 178. [3]) L. A. 119, 11. 1861.

4. Weit merkwürdiger als diese Thatsachen sind aber nun folgende. Erwärmt man die Flüssigkeit nicht unter dem Drucke ihres eigenen Dampfes, sondern unter einem anderen, konstanten, so dehnt sich dieselbe zunächst aus und geht, wenn der konstante Druck unterhalb des kritischen liegt, bei einer bestimmten Temperatur unter starker Volumvermehrung in Gasform über. Ist dagegen der konstante Druck grösser als der kritische, so findet im ganzen Verlaufe der Erwärmung bis zu beliebigen Temperaturen niemals eine Trennung in Flüssigkeit und Gas statt, sondern die Flüssigkeit verwandelt sich in Gas, ohne dass diese Umwandlung sich durch Heterogenwerden oder plötzliche Volumzunahme irgendwie anzeigt. Auch die genaueste Betrachtung lässt keinen Moment erkennen, in welchem man sagen könnte, dass eben die Vergasung stattfindet, der Röhreninhalt bleibt von Anfang bis zu Ende durchsichtig und homogen. Dasselbe gilt für die Abkühlung; namentlich lässt sich beim Passieren der kritischen Temperatur nichts Besonderes bemerken. Bei Drucken über dem kritischen verwandeln sich also Gas und Flüssigkeit kontinuierlich in einander.

Vermindert man oberhalb der kritischen Temperatur den Druck, so dehnt sich die Substanz aus, wobei sie völlig homogen bleibt und sich unzweifelhaft als Gas zu erkennen giebt. Vermindert man den Druck dagegen unterhalb der kritischen Temperatur, so wird bei einem bestimmten Wert desselben der Röhreninhalt heterogen werden, Gas entwickeln und unter Volumvergrösserung allmählich ganz verdampfen. Bei — 79° kann man den Druck der Kohlensäure bis auf eine Atmosphäre verringern, bevor dies eintritt; öffnet man dann die Röhre, so findet man ihren Inhalt flüssig.

Es ist also möglich, ein Gas vollkommen kontinuierlich, ohne dass jemals eine Störung der Homogenität eintritt, in eine Flüssigkeit zu verwandeln. Man muss dazu das Gas oberhalb der kritischen Temperatur zusammendrücken; steigert man den Druck bis über den kritischen, so kann man das Gas abkühlen und darauf den Druck vermindern, man hat alsdann eine Flüssigkeit vor sich. Unterwirft man umgekehrt die Flüssigkeit einem Druck über dem kritischen, so kann man sie über die kritische Temperatur erwärmen, ohne dass sichtbare Verdampfung eintritt. Vermindert man alsdann den Druck, so hat man ein Gas vor sich.

Einen Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit giebt es somit nur unterhalb des kritischen Druckes; oberhalb desselben ist es unmöglich, von einem Körper zu sagen, welchen von beiden Aggregatzuständen er besitzt. Der Gas- und der Flüssigkeitszustand sind keine entgegengesetz-

ten Erscheinungsformen, sondern die äussersten Endpunkte einer langen und kontinuierlichen Reihe.

Für die Ausdrücke Gas und Dampf finden wir hier die scharfen Definitionen. Ein luftförmiger Körper ist oberhalb der kritischen Tempe-

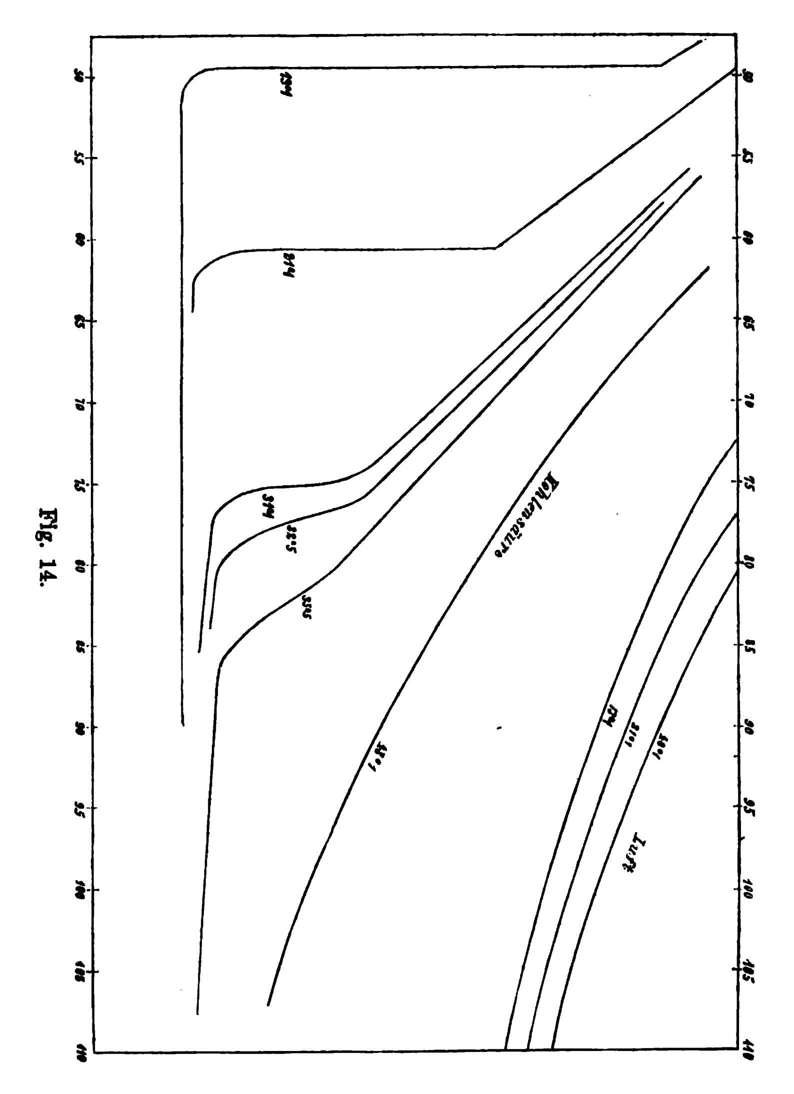


Fig. 14.

ratur ein unkondensierbares Gas, unterhalb derselben ein kondensierbarer Dampf.

Die beistehende Figur 14 versinnlicht die Beobachtungen von Andrews; die Abscissen sind Druckgrössen, die Ordinaten Volume, welche

sich bei derselben Temperatur entsprechen. Das Verhaltenen eines vollkommenen Gases würde nach dieser Konstruktion gleichzeitige Hyperbeln ergeben, da es durch die Gleichung $pv = RT$ dargestellt ist, wo R eine Konstante und T, die absolute Temperatur, gleichfalls konstant angenommen ist. Man nennt derartige Kurven Isothermen. Die den Beobachtungstemperaturen entsprechenden Isothermen für Luft sind in der Figur oben rechts veranschaulicht.

Die Kohlensäurekurve bei 13°1 beginnt zunächst mit einem geneigten Teil, welcher dem Gase angehört. Alsbald beginnt die Verflüssigung, die Kurve fällt vertikal herab, d. h. das Volum vermindert sich erheblich bei unverändertem Druck und darauf beginnt ein Stück, welches der Flüssigkeit angehört; es verläuft fast horizontal, da die Flüssigkeit bei zunehmendem Druck ihr Volum nur wenig vermindert.

Die zweite Kurve zeigt ganz ähnliche Charaktere, nur ist der Druck bei der Verflüssigung grösser und das Gasvolum vom Flüssigkeitsvolum weniger verschieden.

Die weiteren Isothermen von 31°1 ab zeigen keinen vertikalen Teil mehr. Die kritische Temperatur ist überschritten, eine sichtbare Verflüssigung tritt nicht mehr ein. Wohl zeigt sich bei 31°1 noch ein sehr schneller Abfall der Kurve, aber es existiert kein Teil mehr, wo bei demselben Druck verschiedene Volume möglich sind; wenn auch in der Nähe des kritischen Druckes das Volum sehr schnell bei wachsendem Drucke abnimmt, so entspricht doch jedem Druck nur ein bestimmtes Volum. Die Ausbiegung der Isotherme gleicht sich bei 32°5 und 35°5 mehr und mehr aus; bei 48°1 ist von derselben nichts nachgeblieben und die Kurve der Kohlensäure zeigt den allgemeinen Habitus der anderen Gase,

6. **Versuche zur Verflüssigung der Gase.** Mit Hülfe der vorstehend entwickelten Thatsachen und Begriffe wird es uns nun leicht werden, uns über die Versuche zu orientieren, welche seit längerer Zeit angestellt worden sind, um die Gase in den flüssigen Zustand zu verwandeln. Die Thatsache, dass einige der als Gase bekannten Stoffe durch starke Abkühlung flüssig gemacht werden können, war lange bekannt, ehe man ihr Beachtung schenkte; so hatte van Marum das Ammonik, Monge und Clouet das Schwefeldioxyd, Guyton-Morveau gleichfalls das Ammoniak und Stromeyer den Arsenwasserstoff als Flüssigkeiten erhalten.[1]) Aber die Versuche, welche Faraday, erst als Davys Assistent, später selbständig über eine grössere Anzahl von Gasen anstellte, lehrten die Möglichkeit der Verflüssigung der Gase als eine fast allgemeine Eigen-

[1]) Gmelin, Handb. I, 268. 1852.



schaft derselben kennen. Faraday verfuhr bei seinen ersten Versuchen[1]) so, dass er die Stoffe, durch deren Wechselwirkung das Gas erhalten wurde, in den geschlossenen Schenkel eines umgekehrten U-Rohres brachte, dessen zweiter Schenkel alsdann zugeschmolzen wurde. Indem jener nun abgekühlt wurde und in diesem die Gasentwicklung stattfand, verdichtete sich das Gas unter seinem eigenen Druck. Auf diese Weise erhielt Faraday im flüssigen Zustande CO_2, H_2S, HCl, SO_2, C_2N_2, NH_3, Cl_2; nicht flüssig wurden O_2, N_2, H_2, NO, PH_3 und $SiFl_4$.

In der Folge beschäftigten sich einige andere Autoren mit demselben Problem, so Niemann und Bussy; mit namhaftem Erfolg aber nur Thilorier,[2]) dem es gelang, die Kohlensäure in grossem Massstabe zu verflüssigen, so dass er ihre Eigenschaften gut untersuchen konnte.

Faraday nahm 1845[3]) diese Arbeiten wieder auf, indem er die von Thilorier gemachten technischen Fortschritte benutzte. Letzterer hatte gezeigt, dass man mit einem Gemenge von starrer Kohlensäure und Äther unter der Luftpumpe eine Temperatur von etwa — 100° C erhalten könne, diese benutzte Faraday, um seine Verflüssigungen zu bewerkstelligen.

Von den untersuchten Gasen wurden Äthylen, Fluorsilicium, Fluorbor, Phosphorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Arsenwasserstoff und Chlor nur als Flüssigkeiten erhalten, die bei keinem herstellbaren Temperaturgrad erstarrten; die übrigen Gase, und zwar Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Stickstoffoxydul, Cyan, Ammoniak wurden dagegen als Flüssigkeiten und starre Körper gesehen. Ohne Anzeichen von Verdichtung blieb Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxyd, Kohlenoxyd und Leuchtgas. Faraday hat für viele der verflüssigten Gase die Dampfdrucke gemessen; ich reproduziere sie nicht, da zunächst sich kein unmittelbares Interesse an die Zahlen knüpft.

Die Versuche, durch welche Natterer unter dem ungeheuren Druck von 2000—3000 Atmosphären Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff zu verflüssigen suchte, sind vorher schon mitgeteilt worden, ebenso wie die Erfolglosigkeit dieser Bemühungen. Die Ursache davon ist durch die Entdeckung Andrews', über welche am Anfange des Kapitels berichtet worden ist, klar gelegt worden; durch dieselbe war gleichzeitig der Weg angegeben worden, auch derjenigen Gase Herr zu werden, welche bis dahin widerstanden hatten. Unabhängig von einander verfolgte Pictet in Genf und Cailletet in Paris denselben; am 22. Dezember 1877 verdichtete der erstere, am 30. Dezember der andere das Sauerstoffgas, welchem bald die anderen Gase folgten.[4])

[1]) Phil. trans. 1823, 160 u. 189. [2]) A. ch. ph. 60, 427. 1835. [3]) Phil. trans. 1845, 1; Pogg. Erg. 2, 193. 1848. [4]) C. rend. 85, 1213 u. 1214. 1877.

Die Arbeiten der beiden Gelehrten sind sehr populär geworden, so dass ich mich bei ihrer Darstellung auf das Notwendige einschränken kann, umsomehr, als ihre Bedeutung in keinem Verhältnis zu dem Anteil steht, welchen das grosse Publikum daran genommen hat. Pictet arbeitete in grossem Massstabe; indem er durch ein wirksames Pumpwerk zunächst flüssiges Schwefeldioxyd unter geringem Druck zum Sieden brachte, kühlte er eine Portion von flüssiger Kohlensäure auf — 70° vor, welche ihrerseits auf ähnliche Weise bis — 140° gebracht wurde. Innerhalb der letzten Flüssigkeit lag der röhrenförmige Rezipient, in welchem das unter eigenem Druck stehende, in einer Retorte von dickstem Schmiedeeisen erzeugte Sauerstoffgas einströmte. Dasselbe verwandelte sich innerhalb des Rezipienten in eine Flüssigkeit, welche beim Öffnen eines Hahnes in einem zusammenhängenden Strahle entwich. Mit dem Wasserstoff wurden ähnliche Resultate erhalten; es entwich eine stahlblaue Flüssigkeit, untermischt mit festen Körperchen, die ein Rasseln auf dem Boden hervorbrachten.

Einfacher als die von Pictet gebrauchte Methode war die, vermöge welcher Cailletet zum gleichen Ziele gelangte. Dieser benutzte die Abkühlung, welche ein Gas erfährt, wenn es sich unter Überwindung eines äusseren Druckes ausdehnt; der Arbeit entsprechend verschwindet dabei eine bestimmte Wärmemenge, welche zunächst dem Gase selbst entzogen wird, und seine Temperatur vermindert; wird die Operation schnell ausgeführt, so lässt sich nahezu der theoretische Effekt erreichen. Zur Berechnung des letzteren diente die oben (S. 214) gegebene Gleichung für die adiabatischen Änderungen $\left(\frac{T}{T'}\right)^k = \left(\frac{p_1}{p}\right)^{k-1}$, oder da wir hier $k = 1 \cdot 41$ setzen können $\left(\frac{T}{T'}\right)^{1.41} = \left(\frac{p_1}{p}\right)^{0.41}$. Nehmen wir als Anfangstemperatur 0° C, also $T = 273$ und als Schlussdruck $p_1 = 1$ Atm., so folgen die nachstehenden Werte der Temperaturen, wenn man von Anfangsdrucken $= 50$, 100, 200, 300, 400, 500 Atm, ausgeht:

p	T	Celsius
100	71·5	— 201°5
200	58·5	— 213°5
300	52·0	— 221°0
400	47·9	— 225°1
500	44·8	— 228°2

Wie man sieht, sind die Temperaturerniedrigungen sehr erheblich; wenn sie auch nicht vollständig zur Geltung kommen, da die Röhrenwand alsbald eine Erwärmung bewirkt, so kann man doch zu ganz beträchtlich

niedrigen Temperaturen gelangen, namentlich, wenn man noch energisch vorkühlt.

Cailletet verdichtete seine Gase in einer kapillaren Röhre mit erweitertem unteren Teil, wie sie früher (S. 136) beschrieben ist, mit Hülfe einer Kompressionspumpe, die bis über 300 Atm. zu gehen gestattete und hob den Druck plötzlich auf; das Innere der Kapillare erfüllte sich dann mit einem undurchsichtigen Nebel, welcher die Verflüssigung bewies.

Neuerdings haben Wroblewsky und Olczewsky durch Anwendung von flüssigem Äthylen zum Kühlen den Sauerstoff dauernd im flüssigem Zustande erhalten können, ebenso Kohlenoxyd und Stickstoff für kürzere Zeit.[1])

6. **Theorie von van der Waals.** Wenn man die oben (S. 202) gegebene Zustandsgleichung entwickelt, so erscheint sie in Bezug auf v vom dritten Grade

$$v^3 - \left(b + \frac{(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0.$$

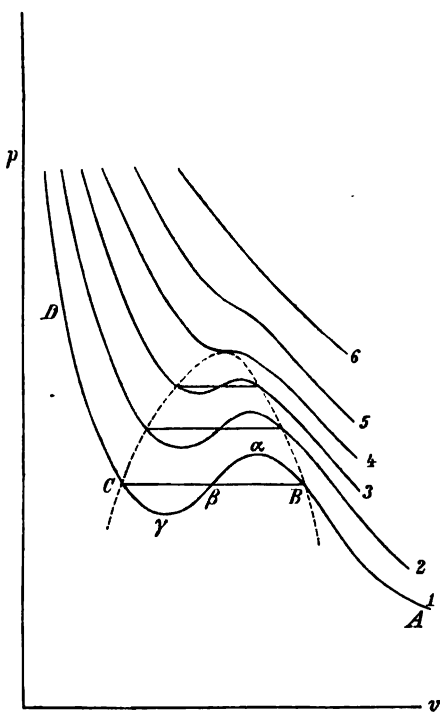


Fig. 15.

Wie bekannt, wird eine derartige Gleichung entweder durch drei Werte befriedigt, oder durch einen einzigen, indem die beiden anderen Wurzeln der Gleichung gleichzeitig imaginär werden. Das heisst also, dass unter denselben Umständen, Druck und Temperatur, entweder drei verschiedene Volume möglich sind oder ein einziges. Letzteres ist einleuchtend; die Substanz, ob Gas oder Flüssigkeit, nimmt unter gegebenen Umständen den ihr zukommenden Raum ein. Ist der Druck gleich dem Dampfdruck bei der fraglichen Temperatur, so sieht man auch leicht ein, dass unter diesen Umständen zwei verschiedene Volume möglich sind, das des Dampfes und das der Flüssigkeit; ein drittes Volum aber kennen wir nicht.

---

[1]) C. rend. 96, 1225. 1883, ausführlich Wied. 20, 243. 1883.

Zum Verständnis dieser Verhältnisse wollen wir die Beziehung zwischen Druck und Volum graphisch darstellen, wie das zur Veranschaulichung der Untersuchungen von Andrews über Kohlensäure geschehen ist, nur sollen die Volume als Abscissen, die Drucke als Ordinaten eingetragen werden, die Zeichnung wird also um einen rechten Winkel gedreht. Wir erhalten dann für eine Temperatur unterhalb der kritischen eine Kurve ABCD (Fig. 15), die aus zwei gekrümmten Stücken und einer verbindenden Geraden besteht. Konstruiert man die der obigen Gleichung entsprechende Kurve, so fallen die Teile AB und CD mit derselben zusammen, statt der Geraden BC erscheint aber eine kontinuierliche Fortsetzung von AB, welche die beiden Zweige vereinigt; es ist die Linie AB$\alpha\beta\gamma$CD. Die Gerade BC gehört also gar nicht zur Kurve, da letztere nur das Volum der homogenen Substanz darstellt; auf der Geraden erscheinen aber die Volume von Flüssigkeit plus Gas, von C, wo nur Flüssigkeit vorhanden ist, bis B, wo alles Gasform angenommen hat.

7. **Überhitzte Flüssigkeiten.** In der That lässt sich auch ein Teil der Kurve Cγ experimentell realisieren, d. h. es lässt sich ein Flüssigkeitszustand herstellen, in welchem der Druck geringer ist, als der Dampfdruck bei der fraglichen Temperatur. Entsprechende Thatsachen sind bekannt gewesen, lange bevor die Theorie die Erscheinung begreiflich machte. Schon Huyghens wusste, dass luftfreie Flüssigkeiten in Barometern an der Luftpumpe sich häufig nicht dem Drucke gemäss einstellen, sondern in der ganz gefüllten Röhre hängen bleiben, und ebenso ist es eine den Barometermachern seit einem Jahrhundert bekannte Thatsache, dass in gut ausgekochten Barometern das Quecksilber sich nach dem Aufrichten nicht einstellt, sondern hängen bleibt, indem es die Röhre ganz ausfüllt. Donny[1]) hat durch eine Reihe geschickt angeordneter Versuche gezeigt, dass man in Glasgefässen von sehr reiner Oberfläche, die successive mit Alkohol, Äther und konzentrierter Schwefelsäure gewaschen ist, Wasser bis auf 138° erhitzen kann, während der Druck nicht mehr als einige Centimeter beträgt. Das Wasser muss zu diesem Zweck vollständig durch Kochen von Luft befreit werden; das Gefäss, in welchem es enthalten ist, wird unter vollem Sieden zugeschmolzen. Alsdann herrscht im Inneren kein grösserer Druck als die Spannung des Wasserdampfes. Hat nun das Gefäss eine derartige Form, dass man einen Teil des Wassers erhitzen kann, während seine Oberfläche kalt bleibt, so lässt es sich auf 138° erwärmen, bevor Sieden eintritt. Ohne besondere Vorrichtung lässt sich nach Dufour[2]) die Überhitzung ausführen, wenn man kleine

---

[1]) Pogg. 67, 562. 1846. [2]) A. ch. ph. (3) 68, 370. 1863.

Tröpfchen von warmem Wasser in erwärmtes Leinöl bringt und letzteres ziemlich rasch über den Siedepunkt des Wassers erhitzt. Man gelangt so bis über 145°. Noch zweckmässiger ist es, statt des Leinöls ein Gemenge von Leinöl und Nelkenöl zu nehmen, welches die gleiche Dichte wie Wasser hat, da sich darin die Tröpfchen länger halten; man gelangt alsdann mit kleinen Tröpfchen bis 175°, wo der Dampfdruck 8—9 Atmosphären betragen würde.

8. **Der Teil Bα der Isotherme** (Fig. 15). Der Verlauf der theoretischen Kurve weist ferner darauf hin, dass man einen Dampf über seinen Kondensationsdruck komprimieren kann, wenn man seine Verflüssigung vermeidet, die ihn heterogen macht. Messende Versuche darüber sind sehr schwierig anzustellen, da man den Dampf nicht anders, als in geschlossenen Gefässen handhaben kann, deren Wände alsbald, sowie der Kondensationsdruck eingetreten ist, die Verflüssigung einleiten; doch kann man sich qualitativ leicht von der Möglichkeit solcher Zustände überzeugen. Wenn man in ein einerseits geschlossenes U-Rohr Wasser bringt und dann dasselbe im Dampfe siedenden Wassers erwärmt, so stellt sich bald das Niveau in beiden Schenkeln gleich, indem ein Teil des geschlossenen von Wasserdampf erfüllt wird. Übt man nun durch den offenen Schenkel einen momentanen Druck auf den Inhalt der Röhre aus, so sieht man den Dampfraum sich entsprechend verkleinern und nach Aufhebung des Druckes sich sofort wieder vergrössern. Man könnte die Erscheinung der Kompressionswärme zuschreiben, doch dauert sie in grösseren Gefässen viel längere Zeit, als ein Ausgleich der Temperatur in Anspruch nehmen würde.[1])

In der Natur, wo grosse, mit Luft vermischte Wasserdampfmassen ohne Berührung mit festen Körpern erkalten können, mag eine entsprechende Erscheinung viel häufiger eintreten, und es ist sehr wahrscheinlich, dass derartige Zustände der plötzlichen Kondensation von grossen Mengen Wasserdampf, welche bei Gewittern einzutreten pflegt, vorausgehen und dieselbe bedingen.

9. **Das dritte Volum.** Der Teil $\alpha\beta\gamma$ der Kurve wird sich niemals realisieren lassen, da auf demselben das Volum gleichzeitig mit dem Druck zu- und abnimmt, jeder Zustand auf derselben also ein labiler ist, der durch die minimalste Störung sofort vernichtet werden muss. Das dritte Volum, welches bei dem Druck p möglich ist, entspricht dem Punkte β, in welchem die Gerade CB den mittleren Teil der Kurve schneidet, und

---

[1]) Vgl. auch Wüllner und Grotrian, Wied. 11, 545. 1880.

dieser ist, wie Clausius[1]) nachgewiesen hat, so gelegen, dass die Fläche $B\alpha\beta$ gleich $\beta\gamma C$ ist.

10. **Die kritische Temperatur.** Wenn es also prinzipiell denkbar erscheint, einen Körper vom Gaszustande A aus kontinuierlich durch den Weg $AB\alpha\beta\gamma CD$ unter Drucksteigerung in eine Flüssigkeit zu verwandeln, so ist doch die experimentelle Herstellung all dieser Zustände nicht ausführbar. Nur bei einer einzigen Temperatur wird das möglich, und zwar fällt diese mit der kritischen zusammen.

Betrachtet man eine Reihe von vollständigen Isothermen, die allmählich wachsenden Temperaturen angehören, so bemerkt man, dass die drei Punkte B, β, C immer näher rücken, d. h. dass das Volum C der Flüssigkeit sich immer weniger von dem des Dampfes bei gleichem Druck und gleicher Temperatur unterscheidet. Man sieht ohne weitere Rechnung ein, dass das so sein muss, denn mit steigender Temperatur dehnt sich die Flüssigkeit aus, während das dem gesteigerten Druck entsprechende Dampfvolum kleiner wird, weil der Dampfdruck viel schneller wächst, als die Temperatur, und daher die durch die Erhöhung der letzteren bedingte Ausdehnung mehr als kompensiert wird durch die vom Dampfdruck herrührende Kompression.[2]) Ich habe die entsprechenden Kurven in Fig. 15 angedeutet. Bei einer bestimmten Temperatur (Kurve Nr. 4) werden nun alle drei Punkte in einen zusammenfallen, indem die Parallele zur Volumaxe Tangente der Kurve wird. Dann ist das Volum des Dampfes gleich dem der Flüssigkeit, d. h. zwischen beiden existiert kein Unterschied mehr. Das Volum, welches die Substanz in diesem Augenblicke einnimmt, heisst das kritische Volum, der entsprechende Druck der kritische Druck. Der dreifache Punkt ist derjenige, in welchem die Kontinuität beider Aggregatzustände realisiert wird, da links von demselben unzweifelhaft Flüssigkeit, rechts davon Gas vorliegt. Jede Kurve, welche noch höheren Temperaturen entspricht (5 und 6), hat nur noch einen einzigen Durchschnitt mit einer Parallelen zur Volumaxe, d. h. es gehört zu jedem Druck ein einziges Volum.

In der Formel von van der Waals wird sich daher der kritische Zustand dadurch charakterisieren, dass die drei Wurzeln der Gleichung dritten Grades gleich werden; während sie unterhalb desselben drei verschiedene reelle Werte, über demselben nur einen reellen Wert ergeben. Ist aber eine Gleichung dritten Grades von der Form $x^3 - ax^2 + bx - c = 0$

---

[1]) Wied. 9, 355. 1880.

[2]) Zwischen 100° und 118° dehnt sich Wasserdampf bei konstantem Druck um $^7/_{100}$ aus, während der Druck des gesättigten Dampfes auf das Doppelte steigt und somit eine Volumverminderung auf die Hälfte hervorbringt.

gegeben, so ist nach der Theorie der Gleichungen, im Fall die drei Wurzeln zusammenfallen, der Wert ξ der gleichen Wurzeln gegeben durch $\xi = \frac{a}{3}$, $\xi^2 = \frac{b}{3}$, $\xi^3 = c$. In unserem Falle folgt aus der Gleichung[1])

$$v^3 - \left\{ b + \frac{(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}{p} \right\} v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0$$

$$3\varphi = b + \frac{(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}{p}, \quad 3\varphi^2 = \frac{a}{p}, \quad \varphi^3 = \frac{ab}{p}$$

woraus das kritische Volum $\varphi = 3b$, der kritische Druck $\pi = \frac{a}{27 b^2}$

$$\text{die kritische Temperatur } 1 + \alpha\vartheta = \frac{8}{27} \frac{a}{1+a} \cdot \frac{1}{b(1-b)}$$

$$\text{oder angenähert } 1 + \alpha\vartheta = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b}$$

Man kann also die kritischen Konstanten aus den Konstanten der van der Waalsschen Gleichung, welche sich ihrerseits aus den Abweichungen der Gase von dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz ergeben, voraus berechnen. Führt man z. B. in die letzte Gleichung die oben gegebenen Werte für Kohlensäure (umgerechnet auf die Druckeinheit von 76 cm Quecksilber) $a = 0{\cdot}00874$ und $b = 0{\cdot}0023$ ein, so ergiebt sich die kritische Temperatur zu 32°5, während Andrews sie direkt zu 31° bestimmt hat. Die Übereinstimmung kann wohl imponieren, da sie zwei scheinbar so heterogene Dinge, wie die Abweichungen von dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz und die kritische Temperatur in einfache numerische Beziehung bringt.

Nach der durch Clausius erweiterten Formel hat ferner E. Sarrau die Versuche von Amagat berechnet[2]) und folgende kritische Temperaturen und Drucke gefunden.

	ϑ	π
Wasserstoff	— 174°2	98·9
Stickstoff	— 123·8	42·1
Sauerstoff	— 105·4	48·7
Sumpfgas	— 75·7	46·8
Kohlensäure	+ 32·6	77·0
Äthylen	+ 1·5	43·5

Für Kohlensäure hat Andrews 31° gefunden, für Äthylen van der Waals $\vartheta = 9{\cdot}3$ und $\pi = 58$. Hier zeigt sich also eine Differenz. Es ist sehr

[1]) Die speziellen Werte von v, p und t sind mit griechischen Buchstaben φ, π und ϑ bezeichnet.

[2]) C. rend. 94, 639, ib. 718, ib. 845. 1882.

möglich, dass das Gas nicht vollkommen rein war. Für Sauerstoff hat vor kurzem Wroblewski den kritischen Druck und die kritische Temperatur direkt bestimmt; letztere fand er zu -113^0, ersteren zu ungefähr 50 Atmosphären. Die Übereinstimmung darf in anbetracht der Schwierigkeiten der Messung wohl befriedigend genannt werden.[1])

Ebenso, wie sich die kritischen Konstanten aus den Abweichungen von den Gasgesetzen berechnen lassen, gewähren umgekehrt die ersteren, wenn sie direkt bestimmt werden, die Möglichkeit, die Konstanten a und b der Zustandsgleichung zu ermitteln; in der That ergiebt sich aus den obigen Gleichungen unmittelbar[2])

$$b = \frac{\varphi}{3}; \quad a = 3pv^2; \quad \frac{3}{8}(1+\alpha\vartheta) = \frac{\pi\varphi}{(1+3\pi\varphi^2)\left(1-\frac{\varphi}{3}\right)}$$

Die letzte Gleichung kann annähernd $1+\alpha\vartheta = \frac{8}{3}\pi\varphi$ geschrieben werden, woraus sich die Dichte im kritischen Zustande als nahezu die $\frac{8}{3}$fache derjenigen ergiebt, welche nach dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetze stattfinden müsste.

Für eine Reihe von Stoffen, deren kritischen Druck und kritische Temperatur Sajotschewski[3]) bestimmt hat, folgen hier die von Roth berechneten Konstanten a und b, sowie das kritische Volum, letztere drei mit 10000 multipliziert.

	ϑ	π	φ	a	b
Äther	190°0	36·9	1733	824	57
Schwefelkohlenstoff	271·8	74·7	10015	219	83
Schweflige Säure	155·4	78·9	744	123	24
Alkohol	234·2	62·1	1122	236	37
Chloräthyl	182·6	52·6	1190	227	40
Benzol	280·6	49·5	1534	438	51
Aceton	232·8	52·2	1329	273	44
Äthylacetat	239·8	42·6	1654	348	55
Chloroform	260	54·9	1333	287	44
Äthylformiat	230	48·7	1429	304	48
Methylacetat	229·8	57·6	1198	248	39
Diäthylamin	220·0	38·7	1744	355	58
Stickoxydul	36·4	37·1	582	74·2	19·4

Eine Beziehung zwischen den Konstanten a und b und den übrigen Eigenschaften der Gase hat man bisher nicht ermitteln können. Die Besprechung einiger neuerer Untersuchungen über kritische Temperaturen

[1]) C. rend. 97. 309. 1883. [2]) Vgl Roth, Wied. 11, 35. 1880.
[3]) Beibl. 3, 741. 1879.

wird weiter unten im Anschluss an die stöchiometrischen Gesetze der Siedetemperaturen erfolgen.

11. **Beziehungen zwischen der Temperatur und dem Dampfdruck.** Eine Flüssigkeit von bestimmter Temperatur wird gewöhnlich sich in Dampf verwandeln, wenn der Druck unter welchem sie steht, bis auf den Wert vermindert wird, der dem Punkte C der Zustandskurve entspricht, bei welchem der Körper also gleichzeitig gasförmig und flüssig sein kann. Für diesen Druck ist eine ganze Reihe von Bezeichnungen gebräuchlich geworden: Dampftension, Spannung, Elastizität oder elastische Kraft des gesättigten Dampfes, Maximum der Dampfspannung u. s. w.; die zweckmässigste dürfte das Wort Dampfdruck sein, da die fragliche Wirkung sich in Form eines Druckes, d. h. einer Kraft, dividiert durch eine Fläche darstellt. Jeder Temperatur entspricht ein bestimmter Dampfdruck, und zwar nehmen beide gleichzeitig zu und ab. Bei der kritischen Temperatur hört der Begriff des Dampfdrucks auf, da ebenda der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf verschwindet.

Umgekehrt wird es für jeden Druck unterhalb des kritischen eine Temperatur geben, bei welcher gleichzeitig Flüssigkeit und Dampf existieren können; man nennt dieselbe die Siedetemperatur oder den Siedepunkt der Flüssigkeit unter dem betreffenden Druck. Ebenso, wie der Dampfdruck von der Temperatur abhängt, ist umgekehrt der Siedepunkt eine Funktion des Druckes.

Daraus ergeben sich zwei Methoden, die Beziehung zwischen Temperatur und Dampfkraft festzustellen: man sucht entweder zu einer bestimmten Temperatur den Druck des Dampfes, oder man sucht zu einem bestimmten Druck die Siedetemperatur.

Die erste Methode, welche namentlich für geringere Drucke brauchbar ist, wird seit Dalton meist so ausgeführt, dass man in das Vakuum eines Barometers die fragliche Flüssigkeit bringt, und, nachdem man die gewünschte Temperatur hergestellt hat, die Senkung misst, welche das Quecksilber erfahren hat. Zweckmässig beobachtet man gleichzeitig ein zweites normales Barometer, welches in derselben Quecksilberwanne steht und von derselben Heizvorrichtung umgeben ist. Der Unterschied der Quecksilberhöhen giebt den fraglichen Druck an, welchen man noch auf Quecksilber von 0° zu reduzieren hat. Für höhere Drucke hat Magnus[1]) dem Apparate die Gestalt eines U-Rohrs gegeben, dessen geschlossener Schenkel die Flüssigkeit enthält, während der andere mit dem Manometer und der Druckvorrichtung kommuniziert. Im Buge des U-Rohrs befindet sich Quecksilber.

[1]) Pogg. 61, 225. 1844.

Bei höheren Drucken und Temperaturen, sowie bei Flüssigkeiten, welche Quecksilber angreifen, benutzt man die zweite Methode, welche Regnault als die dynamische von der ersten, der statischen, unterscheidet. In einem geschlossenen Gefäss, in welchem ein bestimmter, konstant zu haltender Druck herrscht, wird die fragliche Flüssigkeit zum Sieden gebracht und man beobachtet die Temperatur, bei welcher das letztere eintritt. Da die etwaigen Überhitzungen das Resultat leicht zu hoch werden lassen, so darf man das Thermometer nie in die siedende Flüssigkeit selbst eintauchen, sondern nur in den Dampf bringen; um ferner genügende Zeit zur gleichförmigen Erwärmung zu haben, kühlt man die Dämpfe ab und lässt die kondensierte Flüssigkeit immer wieder in das Siedegefäss zurückfliessen. Während dieser Operation muss der Druck konstant bleiben; Regnault erreicht das durch Verbinden mit einem kupfernen Ballon von 40 lit. Inhalt, Städel und Schumann nach dem Vorgange L. Meyers mit Hülfe eines Druckregulators,[1]) dessen nähere Beschreibung hier zu weit führen würde. Das Prinzip desselben besteht darin, das Siedegefäss mit einem teilweise mit Quecksilber gefüllten Röhrensystem in Verbindung zu setzen, welches dem Entweichen, resp. Eindringen von Gas einen bestimmten hydrostatischen Widerstand entgegensetzt; letzteren reguliert man durch Drehung des Systems um eine horizontale Axe. Indem für Überdruck das Siedegefäss mit einem Gasentwicklungsapparat in Verbindung gesetzt wird, steigt zunächst der Druck im Apparat, bis er die Quecksilberhöhe zu überwinden vermag; ist dies erreicht, so bleibt er konstant, da bei fortdauernder Entwicklung des Gases der Überschuss regelmässig entweicht. Analog wirkt der Apparat für Unterdruck, wo nach Herstellung einer bestimmten Druckverminderung durch die Luftpumpe von aussen in demselben Masse Luft nachströmt, als durch die Pumpe entfernt wird.

12. **Dampfdrucke einiger Flüssigkeiten.** Die hohe praktische Bedeutung, welche eine genaue Kenntnis der Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur besonders beim Wasser hat, veranlasste schon früh Experimentaluntersuchungen zur Bestimmung desselben. Die Geschichte dieser hat ein wesentlich technisch-physikalisches Interesse, so dass ich bezüglich derselben auf die betreffenden Sammelwerke, insbesondere Gehlers physikalisches Wörterbuch verweise, welches diese Materie sehr vollständig behandelt. Die jetzt als richtig angesehenen Zahlen sind gleichzeitig und unabhängig von Magnus[2]) und Regnault[3])

---

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1882, 391. [2]) Pogg. 61, 225. 1844.
[3]) Mém. de l'Ac. 21, 476. 1847.

bestimmt worden; sie stimmen auf das beste überein und bieten dadurch eine grosse Sicherheit für ihre Genauigkeit. Ich gebe sie weiter unten tabellarisch von Grad zu Grad,[1]) und weiter eine zweite Tabelle von Millimeter zu Millimeter zur Bestimmung des Siedepunkts des Wassers aus dem jeweiligen Barometerstande.

Auch für eine Reihe anderer Flüssigkeiten ist von Regnault der Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden; ich teile einige seiner Ergebnisse behufs späterer Anwendung gleichfalls (von 10 zu 10 Grad) mit.

Dampfdruck des Wassers von — 19° bis 100°.

t	p	Δ	t	p	Δ	t	p	Δ	t	p	Δ
— 19	1·029	0·091	+ 10	9·140	0·627	+ 40	54·87	3·00	+ 70	233·31	10·31
18	1·120	0·099	11	9·767	0·665	41	57·87	3·15	71	243·62	10·68
17	1·219	0·106	12	10·432	0·705	42	61·02	3·29	72	254·30	11·08
16	1·325	0·114	13	11·137	0·747	43	64·31	3·45	73	265·38	11·49
15	1·439	0·123	14	11·884	0·790	44	67·76	3·60	74	276·87	11·89
14	1·562	0·132	15	12·674	0·836	45	71·36	3·77	75	288·76	12·33
13	1·694	0·142	16	13·510	0·885	46	75·13	3·94	76	301·09	12·76
12	1·836	0·152	17	14·395	0·935	47	79·07	4·12	77	313·85	13·20
11	1·988	0·163	18	15·330	0·989	48	83·19	4·30	78	327·05	13·68
			19	16·319	1·044	49	87·49	4·49	79	340·73	14·14
10	2·151	0·176	20	17·363	1·103	50	91·98	4·68	80	354·87	14·64
9	2·327	0·187	21	18·466	1·164	51	96·66	4·89	81	369·51	15·13
8	2·514	0·201	22	19·630	1·228	52	101·55	5·10	82	384·64	15·65
7	2·715	0·215	23	20·858	1·294	53	106·65	5·32	83	400·29	16·18
6	2·930	0·230	24	22·152	1·365	54	111·97	5·55	84	416·47	16·72
5	3·160	0·246	25	23·517	1·439	55	117·52	5·77	85	433·19	17·28
4	3·406	0·263	26	24·956	1·515	56	123·29	6·02	86	450·47	17·85
3	3·669	0·281	27	26·471	1·594	57	129·31	6·27	87	468·32	18·44
2	3·950	0·299	28	28·065	1·679	58	135·58	6·52	88	486·76	19·05
1	4·249	0·320	29	29·744	1·77	59	142·10	6·78	89	505·81	19·66
0°	4·569	0·340	30	31·51	1·86	60	148·88	7·07	90	525·47	20·30
+ 1	4·909	0·363	31	33·37	1·95	61	155·95	7·34	91	545·77	20·94
2	5·272	0·386	32	35·32	2·05	62	163·29	7·63	92	566·71	21·62
3	5·658	0·411	33	37·37	2·15	63	170·92	7·94	93	588·33	22·31
4	6·069	0·438	34	39·52	2·26	64	178·86	8·24	94	610·64	23·02
5	6·507	0·465	35	41·78	2·38	65	187·10	8·57	95	633·66	23·74
6	6·972	0·494	36	44·16	2·49	66	195·67	8·89	96	657·40	24·48
7	7·466	0·525	37	46·65	2·61	67	204·56	9·23	97	681·88	25·25
8	7·991	0·557	38	49·26	2·74	68	213·79	9·58	98	707·13	26·03
9	8·548	0·592	39	52·00	2·87	69	223·37	9·94	99	733·16	26·84

[1]) Nach der Berechnung von Broch, Trav. Bur. poids et més. I.



Dampfdruck des Wassers von 100° bis 230°.

t	p	t	p	t	p	t	p
100°	760	135	2354	170	5962	205	12956
105	906	140	2718	175	6717	210	14325
110	1075	145	3126	180	7546	215	15801
115	1269	150	3581	185	8453	220	17390
120	1491	155	4089	190	9443	225	19097
125	1744	160	4652	195	10510	230	20926
130	2030	165	5275	200	11689		

Siedepunkt des Wassers zwischen 700 und 800 mm.

p	t	Δ	p	t	Δ	p	t	Δ	p	t	Δ
700	97°721	39	720	98°498	38	740	99°258	38	760	100°000	37
1	760	39	1	537	39	1	295	37	1	037	37
2	799	40	2	575	38	2	333	38	2	073	36
3	839	39	3	613	38	3	370	37	3	110	37
4	878	39	4	652	39	4	408	38	4	147	37
5	917	39	5	690	38	5	445	37	5	183	36
6	956	39	6	728	38	6	482	37	6	219	36
7	995	39	7	766	38	7	519	37	7	256	37
8	98°034	39	8	804	38	8	557	38	8	292	36
9	073	39	9	842	38	9	594	37	9	329	37
710	98°112	39	730	98°880	38	750	99°631	37	770	100°365	36
1	151	39	1	918	38	1	668	37	1	401	36
2	190	39	2	956	38	2	705	37	2	437	36
3	228	38	3	994	38	3	742	37	3	474	37
4	267	39	4	99°032	38	4	779	37	4	510	36
5	306	39	5	070	38	5	816	37	5	546	36
6	344	38	6	107	37	6	853	37	6	582	36
7	383	39	7	145	38	7	890	37	7	618	36
8	421	38	8	183	38	8	927	37	8	654	36
9	460	39	9	220	38	9	963	36	9	690	36

p	t	Δ	p	t	Δ
780	100°726	36	790	101°083	36
1	762	36	1	118	35
2	798	36	2	154	36
3	833	35	3	189	35
4	869	36	4	225	36
5	905	36	5	260	35
6	941	36	6	295	35
7	976	35	7	331	36
8	101°012	36	8	366	35
9	047	35	9	401	35

Part. prop.

1	3·5	3·6	3·7	3·8	3·9	4·0
2	7·0	7·2	7·4	7·6	7·8	8·0
3	10·5	10·8	11·1	11·4	11·7	12·0
4	14·0	14·4	13·8	15·2	15·6	16·0
5	17·5	18·0	18·5	19·0	19·5	20·0
6	21·0	21·6	22·2	23·8	23·4	24·0
7	24·5	25·2	25·9	26·6	27·3	28·0
8	28·0	28·8	29·6	30·4	31·2	32·0
9	31·5	32·4	33·3	34·2	35·1	36·0

Dampfdruck des Quecksilbers (Regnault) von 100° bis 390°.

100	0·746	200	19·90	300	242·2
110	1·073	210	26·35	310	299·7
120	1·534	220	34·70	320	368·7
130	2·175	230	45·35	330	450·9
140	3·059	240	58·82	340	548·4
150	4·266	250	75·75	350	663·2
160	5·900	260	96·73	360	797·7
170	8·091	270	123·01	370	954·7
180	11·00	280	155·17	380	1139·7
190	14·84	290	194·46	390	1346·7

Zwischen 0° und 100° sind die Zahlen von Regnault sicher zu hoch, wie von Hagen[1]) und Hertz[2]) nachgewiesen wurde. Hertz giebt folgende Tabelle zwischen 0° und 220° C:

t	p	t	p	t	p	t	p
0°	0·00019	60°	0·026	120°	0·779	180°	9·23
10	0·00050	70	0·050	130	1·24	190	13·07
20	0·0013	80	0·093	140	1·93	200	13·25
30	0·0029	90	0·165	150	2·93	210	25·12
40	0·0063	100	0·285	160	4·38	220	34·90
50	0·013	110	0·470	170	6·41		

Dampfdruck einiger anderer Flüssigkeiten.

t	Alkohol	Äther	Schwefelkohlenstoff	Chloroform	Benzol	Methylalkohol	Aceton
— 20°	3·34	67·49	43·48		4·94	6·27	
10	6·58	113·35	81·01		13·36	13·47	
0	12·83	138·34	131·98		26·62	26·82	
+ 5	17·73	230·1	164·5		35·60	36·89	
10	24·30	286·4	203·0		46·59	50·13	
15	33·02	353·6	248·4		60·02	67·11	
20	44·48	433·3	301·8	160·5	76·34	88·67	197·9
25	59·35	526·9	364·2	199·4	96·09	116·0	226·3
30	78·49	636·3	437·0	245·9	119·9	150·0	281·0
35	102·9	763·3	521·4	301·1	148·4	192·0	345·2
40	133·6	909·6	617·0	366·2	182·3	243·5	420·2
45	172·1	1077	729·7	442·4	222·4	306·1	507·5
50	219·9	1271	856·7	531·0	269·5	381·7	602·9
55	278·6	1485	1001	633·4	324·6	472·2	726·0
60	350·3	1728	1164	751·0	388·6	579·9	860·5
65	437·0	2002	1347	885·4	462·6	707·3	1014
70	541·3	2308	1552	1038	547·5	857·1	1139
75	665·5	2648	1780	1211	644·6	1032	1387
80	812·8	3024	2034	1405	756·6	1238	1611

[1]) Wied. 16, 610. 1882. [2]) Wied. 17, 193. 1882.

t	Alkohol	Äther	Schwefel-kohlenstoff	Chloroform	Benzol	Methyl-alkohol	Aceton
+ 85	986·0	3440	2314	1621	829·6	1471	1862
90	1188	3898	2622	1863	1020	1742	2142
95	1423	4401	2960	2131	1177	2052	2453
100	1694	4951	3330	2427	1352	2405	2797
105	2006	5552	3731	2751	1547	2806	3177
110	2362	6208	4167	3107	1761	3260	3594
115	2765	6924	4638	3495	1997	3770	4050
120	3220	7702	5145	3916	2256	4342	4547
125	3730			4372	2537	4981	5086
130	4301			4866	2846	5091	5670
135	4935			5396	3178	6479	6299
140	5637			5966	3537	7337	6974
145	6411			6575	3923	8309	
150	7259			7226	4337	9361	

13. **Formeln für den Dampfdruck.** Die Versuche, in einen mathematischen Ausdruck die Beziehung zwischen Temperatur und Dampfdruck zu fassen, sind ausserordentlich zahlreich. Ich gebe hier keine Zusammenstellung derselben; eine solche findet sich in dem Gehlerschen Wörterbuch, sowie im ersten Bande der Fortschritte der Physik. Die meisten sind von vornherein in der Anlage verfehlt; wenn sie auch innerhalb gewisser Grenzen sich der Erfahrung anschliessen, so leiden sie doch fast ohne Ausnahme daran, dass sie bei höheren Temperaturen auf Unmöglichkeiten führen. Dazu sind die meisten so unbequem in der Berechnung, dass sie bei der Benutzung sehr viel mehr Zeit in Anspruch nehmen, als die Interpolation aus einer Tabelle. Der letzte Tadel trifft auch die von Regnault benutzten, von Biot angegebenen Formeln; wenn ich die letzteren dennoch mitteile, so geschieht das, um die Versuchsergebnisse Regnaults vollständiger wiederzugeben, als es durch Tabellen möglich war.

Die nachstehenden Formeln sind von Regnault gegeben worden; sie haben die Form $\log p = a + b \cdot \alpha^t$. Die Temperatur t ist nicht die gewöhnliche Celsiustemperatur, sondern diese, vermehrt oder vermindert um eine Konstante C. Der Koeffizient b ist stets negativ, α ist ein echter Bruch, von seinem Logarithmus ist daher Eins abzuziehen.

	a	b	lg α	C
Wasser	5·42332	— 5·46428	0·9972311 — 1	+ 20°
Alkohol	5·54320	— 5·01945	0·9972021 — 1	+ 20
Äther	5·17838	— 3·34016	0·9970503 — 1	+ 20
Schwefelkohlenstoff	5·03302	— 3·35815	0·9970960 — 1	+ 20
Chloroform	5·08890	— 2·88050	0·9971359 — 1	— 20
Benzol	4·67667	— 4·07461	0·9965676 — 1	+ 24
Perchloräthan	4·91935	— 3·92813	0·9970602 — 1	+ 20

	a	b	lg α	C
Chloräthyl	5·07034	— 3·07828	0·9967117 — 1	+ 32°
Bromäthyl	5·06242	— 3·39217	0·9969523 — 1	+ 24
Jodäthyl	4·58002	— 2·78207	0·9966846 — 1	— 8
Methylalkohol	5·32149	— 4·32062	0·9969288 — 1	+ 14
Äthylenbromid	5·57848	— 5·40238	0·9981344 — 1	+ 28
Aceton	5.15169	— 2·85635	0·9971210 — 1	— 22
Chlorsilicium	4·59594	— 3·32877	0·9965260 — 1	+ 26
Phosphorchlorür	4·74791	— 3·16836	0·9968895 — 1	0
Borchlorid	4·84994	— 2·79304	0·9966449 — 1	+ 27
Cyanchlorid	4·67234	— 2·83792	0·9954023 — 1	+ 30
Methyloxalat	5·07940	— 2·99734	0·9974606 — 1	— 110
Terpentinöl	6·17364	— 5·85767	0·9984296 — 1	0
Quecksilber	6·06180	— 7·76077	0·9989249 — 1	0
Schwefel	5·15450	— 2·74457	0·9986084 — 1	0
Schwefeldioxyd	5·28023	— 2·77508	0·9965172 — 1	+ 28
Methyläther	5·20325	— 2·25779	0·9965861 — 1	+ 20
Chlormethyl	5·48846	— 2·72577	0·9969750 — 1	+ 30
Ammoniak	5·71649	— 2.61248	0·9967812 — 1	+ 22
Schwefelwasserstoff	5·66723	— 2·13642	0·9968989 — 1	+ 28
Kohlensäure	6·17380	— 2·07268	0·9971003 — 1	+ 26
Stickoxydul	9·24202	— 5·05621	0·9991451 — 1	+ 26

Um z. B. den Dampfdruck des Methylalkohols bei 30° C zu haben, ist zunächst $t = 30 + 14 = 44$ zu setzen; $t \times \log \alpha$ ist $= 0·864867$, während $\log b = 0·63554$ ist. Addiert man, sucht den Numerus, subtrahiert denselben von a und sucht wiederum den Numerus, so erhält man endlich $p = 143·3$ Millimeter. Die Tabelle giebt 150·0; wie man sieht, stimmen die Ergebnisse der Interpolationsformel nicht eben glänzend mit den durch graphische Interpolation erhaltenen Werten der Tabelle.

14. **Vergleich der Dampfdrucke verschiedener Flüssigkeiten.** Mehr Aussicht auf Erfolg, das allgemeine Gesetz des Dampfdrucks zu finden, bietet das Vorgehen, nach welchem Beziehungen zwischen den Druckgrössen, welche gleichen Temperaturen entsprechen, oder den Temperaturen, bei welchen die Dämpfe gleichen Druck ausüben, bei verschiedenen Flüssigkeiten aufgesucht werden. Den ersten, zwar misslungenen, aber doch typischen Versuch machte Dalton 1801, indem er den Satz aufstellte,[1]) dass alle Flüssigkeiten in gleichen Temperaturabständen von ihren Siedepunkten gleiche Dampfdrucke zeigen. Gegen denselben erhob sich ein gegründeter Widerspruch; Schmidt in Giessen und Tob. Mayer in Göttingen wiesen alsbald nach, dass die Regel keineswegs mit der Erfahrung übereinstimmt, und auch späterhin

[1]) Mem. of the lit. and philos. Soc. of Manchester 5, 550. 1801.

beschäftigten sich einige Forscher mit der erneuten Widerlegung des Daltonschen Gesetzes, so 1818 Ure[1]) und 1821 Despretz.[2]) Trotzdem erhielt es sich immer in einem gewissen Ansehen, und bis auf den heutigen Tag teilen die Lehrbücher der Physik das Gesetz mit dem Bemerken mit, dass es falsch sei, anstatt es als irrtümlich mit Schweigen zu übergehen. In der That ist es auch nicht ganz und gar falsch; weiter unten werden wir einige Fälle besprechen, in denen es mit ziemlicher Annäherung gilt, nämlich bei homologen Reihen organischer Verbindungen.

Viel näher an die Wahrheit trifft das von Dühring[3]) aufgestellte Gesetz, welches er folgendermassen formuliert: Von den Siedepunkten beliebiger Substanzen, wie sie für irgend einen für alle gemeinsamen Druck als Ausgangspunkte gegeben sein mögen, sind bis zu den Siedepunkten für irgend einen anderen gemeinsamen Druck die Temperaturabstände sich gleichbleibende Vielfache von einander. Zu der Daltonschen Vermutung steht dasselbe in der Beziehung, dass gleiche Drucke nicht, wie Dalton will, bei gleichen, sondern bei proportionalen Temperaturabständen stattfinden sollen. Der algebraische Ausdruck dieser Beziehung ist:

$$t' = r + qt,$$

wo t' die Siedetemperatur des fraglichen Stoffes unter irgend einem Druck, r seine Siedetemperatur, unter einem Druck, welcher gleich dem Dampfdruck des Wassers bei 0° ist, nämlich 4·6 mm, und t endlich die Siedetemperatur des Wassers bei dem erstgenannten Druck bezeichnet. Da r experimentell schwerlich scharf zu bestimmen ist, so muss der andere Ausdruck der Formel, welcher von der Siedetemperatur unter gewöhnlichem Druck, 76 cm, ausgeht, vorgezogen werden; er lautet:

$$t' = \vartheta - 100q + qt = \vartheta + q(t - 100).$$

In demselben bezeichnen: t' die Siedetemperatur des Stoffes bei irgend welchem Druck, ϑ dieselbe bei 76 cm, t und 100 die entsprechenden Temperaturen für Wasser; q ist ein konstanter Proportionalitätsfaktor.

Dühring verifiziert sein Gesetz zunächst am Quecksilber und Wasser, für welche er den Faktor $q = 2$ findet; ϑ ist $= 357·2$.

Dampfdruck	t	t′	q
5	1·2	154·4	2·05
30	29·1	214·5	2·01
100	51·7	261·2	2·00
380	81·7	321·4	1·98
760	100·0	357·2	—

---

[1]) Phil. trans. 1818, 361. [2]) Ann. chim. phys. 16, 105. 1841. [3]) Neue Grundgesetze zur rat. Phys. und Chemie. S. 70. Leipzig 1878.

Dampfdruck	t	t'	q
1520	120·6	397·2	1·94
2280	134·0	422·8	1·93
3040	144·0	442·4	1·94
3800	152·2	458·2	1·95
7600	180·3	512·7	1·95

Die Werte q der letzten Kolumne sind der vorstehenden Formel gemäss, welche $q = \frac{t' - \vartheta'}{t - \vartheta}$ giebt, berechnet worden.

Die Grösse q nennt Dühring den **spezifischen Faktor** und giebt für 43 Stoffe eine Tabelle dieser Konstanten. Dieselben schwanken von 0·52 bis 2·29; der einzige Stoff, für welchen $q = 1$ ist, so dass das neue Gesetz in das von Dalton übergeht $\left(\frac{t' - \vartheta'}{t - \vartheta} = 1,\ t' - \vartheta' = t - \vartheta\right)$ ist gerade derjenige, welcher Dalton zur Aufstellung seines Satzes veranlasst hat, nämlich Äther. Im allgemeinen steigt der Faktor mit dem Siedepunkt, doch sind im einzelnen zahlreiche Ausnahmen zu verzeichnen. Dem entsprechend statuiert der Entdecker als Beziehung, die für einige, nicht für alle Stoffe gültig ist, eine Proportionalität zwischen der absoluten Temperatur der Siedepunkte bei gleichem Druck und dem spezifischen Faktor.

Die Hauptfrage ist nun die nach der Genauigkeit des neuen Gesetzes. Zwar zeigen die von Dühring publizierten Tabellen meist ein ziemlich befriedigendes Zusammenstimmen, doch sind unzweifelhaft zahlreiche Stoffe vorhanden, bei welchen die Abweichungen sich nicht auf blosse Beobachtungsfehler zurückführen lassen. Speziell wird jede Formel, welche die Dampfdrucke auf Temperaturen bezieht, die durch gleiches Mass gemessen worden, also z. B. Celsiustemperaturen, an der Thatsache scheitern, dass die Dampfdruckkurven von Äthylalkohol und Benzol sich zwischen 70° und 75° kreuzen, indem unter dieser Temperatur das Benzol, über derselben der Alkohol grössere Druckwerte zeigt. In der That variiert auch der nach der Formel $\frac{t' - \vartheta'}{t - \vartheta} = q$ auf Alkohol bezogene „**spezifische Faktor**“ des Benzols zwischen den Drucken von 1 bis 400 cm sehr beträchtlich, von 1·02 bis 1·35, also um ein Drittel seines Wertes. Da nun bei diesen Stoffen, die sich leicht und in grosser Menge rein beschaffen lassen, ein Versuchsfehler von diesem Betrage wohl als unmöglich gelten kann, so bleibt nichts übrig, als das Dühringsche Gesetz gleichfalls in die Reihe der annähernden Regeln zu verweisen, welche in vielen Fällen den Thatbestand darzustellen vermögen, aber den Rang wirklicher Gesetze nicht beanspruchen können.

Aus diesem Grunde muss ich auch auf die Darstellung der übrigens

mehr skizzierten als ausgeführten Beziehung zwischen den spezifischen Faktoren, der „Verdampfungsgrenze“ und der chemischen Zusammensetzung verzichten.

Gegen die Genauigkeit des Dühringschen Gesetzes und einer daraus abgeleiteten Formel für die Abhängigkeit des Dàmpfdruckes von der Temperatur hat Winkelmann[1]) gleichfalls Einwendungen erhoben, indem er zeigt, dass sich unter Zugrundelegung von Dührings Faktoren für die entsprechenden Temperaturen Werte ergeben, welche einseitig und zunehmend mehr von der Wirklichkeit abweichen, so dass sich bei 10 Atm. für Äther und Schwefelkohlenstoff Temperaturdifferenzen von 4°1 bis 4°5 herausstellen, entsprechend einem Fehler im Druck von 0·7 bis 0·8 Atm. Allerdings giebt U. Dühring in einer Replik[2]) eine neue Tabelle von berechneten Temperaturen für eine Reihe verschiedener Flüssigkeiten, die meist recht gut, gewöhnlich auf 1 %, stimmen. Es ist in der That auch unzweifelhaft, dass für viele Stoffe das Gesetz mit eben dieser Annäherung, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen gilt; dadurch werden aber die ebenso unzweifelhaft vorhandenen viel grösseren Differenzen nicht aus der Welt geschafft.

15. **Formel von Winkelmann.** Gleichzeitig teilt Winkelmann eine neue Formel mit, welche in enger Beziehung zu dem Dühringschen Gesetz steht und sich in gewisser Weise als eine Erweiterung desselben auffassen lässt, obwohl Winkelmann selbständig dieselbe gefunden hat.[3]) Dühring hat aus seiner Konzeption der „Verdampfungsgrenze“, d. h. der Temperatur, bei welcher eine Flüssigkeit keine Dämpfe[4]) aussendet, eine Gleichung entwickelt, nach welcher die Beziehung zwischen Temperatur und Dampfdruck von der Natur des Stoffes unabhängig wird und sich darstellen lässt durch die Formel

$$\frac{p'}{p} = \left(\frac{S'}{S}\right)^{y},$$

wo p′ und p zwei beliebige Drucke, S′ und S die entsprechenden Siedetemperaturen, von der Verdampfungsgrenze ab gezählt, vorstellen. Führt man hierin für p den Normaldruck = 1 Atm. ein, so folgt $n^{\frac{1}{y}} = \frac{S'}{S}$, und wenn man die Verdampfungsgrenze für Wasser mit — 100° C ansetzt $n^{\frac{1}{y}} = \frac{t_n + 100}{100 + 100}$ oder $t_n = 200 n^{\frac{1}{y}} - 100$, wo n der in Atmosphären gemessene Druck ist. Zu einer vollkommen gleichen Formel gelangt nun

---

[1]) Wied. 9, 391. 1880. [2]) Wied. 11, 163. 1880. [3]) Wied. 9, 208. 1880. [4]) Faraday hat eine solche experimentell nachzuweisen gesucht und Groshans (Pogg. 104, 651. 1858) sie zu einer Dampfspannungsformel verwertet.

auch Winkelmann, indess mit dem Vorbehalt, dass sie nur bei niederen Drucken unterhalb einer Atmosphäre gültig ist.[1])

Bei höheren Drucken ergeben sich indessen Abweichungen in einem solchen Sinne, dass berechnete Temperaturen immer kleiner als die beobachteten sind. Algebraisch würde sich das in der allgemeinen Formel $t_n = (a + b) n^A - a$ dadurch ausdrücken lassen, dass man den Exponenten A nicht konstant, sondern wachsend einführen muss. Dühring hatte seinerseits bereits eine Abhängigkeit des Exponenten vom Druck angedeutet. Winkelmann macht die Annahme, dass derselbe von der Dichte des gesättigten Dampfes in der Weise beeinflusst sei, dass er mit dem Verhältnis dieser Dichte beim Druck n zu der „theoretischen", d. h. bei minimalem Druck vorhandenen[2]) zu multiplizieren sei. Dadurch nimmt die Formel von Winkelmann die Gestalt an:

$$t_n = (a + b) n^{\frac{d_n}{d} A} - a.$$

a und b sind Konstanten, welche von der Natur des Gases abhängen, A ist eine für alle Gase gültige Konstante, d_n die Dichte bei n Atm. Druck, d die theoretische Dichte. Die Bedeutung von a findet man, wenn man $n = 0$ setzt, wo $t_n = - a$ folgt; es ist die Temperatur, bei welcher der Druck Null ist, d. h. das, was Dühring Verdampfungsgrenze genannt hat. Setzt man $n = 1$, so folgt $t_n = b$; b ist die Siedetemperatur beim Normaldruck von 1 Atm. Die Konstante A hat den Wert $A = 0{\cdot}13507$. Bei niederen Drucken ist meist $d_n = d$, so dass unter diesen Umständen die einfachere Formel, die mit der von Dühring identisch ist, resultiert. Für die Einführung des Verhältnisses $\frac{d_n}{d}$ ist keine theoretische Motivierung gegeben.

Der in Winkelmanns Formel auftretende Wert d_n der Dichte des gesättigten Dampfes ist nun auch der schwache Punkt der Formel. Seine direkte Beobachtung bietet erhebliche Schwierigkeiten, ja, neuere Versuche von Wüllner und Grotrian[3]) zeigen, dass eine präcise Definition der „Dichte des gesättigten Dampfes" unmöglich ist, indem der Vorgang der Kondensation, wie schon Herwig gezeigt hat, keineswegs ein in seinem Beginn scharf begrenzter ist, da zwischen dem Moment, wo die ersten Flüssigkeitsspuren sich zeigen und dem, wo der Druck bei Verkleinerung des Volums sich nicht mehr ändert, ein ganz beträchtlicher Zwischenraum liegt, in welchem gleichzeitig Kondensation und Druckvermeh-

---

[1]) C. cit. S. 214. [2]) Beide Dichten sind bezogen auf Luft unter gleichen Umständen, der die Eigenschaften eines vollkommenen Gases zugeschrieben werden. [3]) Wied. 11, 545. 1848.



rung stattfindet. Zwar giebt die mechanische Wärmetheorie die Möglichkeit, aus der latenten Verdampfungswärme das spezifische Volum der gesättigten Dämpfe zu berechnen; indessen zeigt die Arbeit von Winkelmann selbst, wie wenig scharf die Bestimmungen auf diese Weise ausfallen, da der Autor sich genötigt sieht, die von Regnault als Zusammenfassung seiner Versuche gegebenen Interpolationsformeln durch andere zu ersetzen, um für die spezifischen Volume und Dichten Zahlen zu erlangen, die in seiner Dampfspannungsformel genügende Werte geben. Alsdann stellt allerdings die Formel in sehr befriedigender Weise den Dampfdruck dar.

Auch fand Schumann[1]) seine unten zu besprechenden Beobachtungen über die Dampfdrucke der Fettsäureester in bester Übereinstimmung mit dem Gesetze von Winkelmann, während die spezifischen Faktoren Dührings grosse Unterschiede zeigten. Die Dichten der gesättigten Dämpfe wurden dabei nach den Versuchen von Schoop extrapoliert. Folgende Tabelle zeigt die überraschende Übereinstimmung:

	$d_n : d$	P (in cm)	t beob.	t ber.
Methylformiat	1·0335	81·0	34·0	34·0
Äthylformiat	1·0229	36·8	35·0	34·9
„	1·0306	57·1	46·3	46·4
„	1·0456	111·6	65·7	65·8
Methylacetat	1·0291	32·8	34·8	35·1
„	1·0480	52·3	46·6	46·6
Methylpropionat	1·0357	46·1	64·9	65·2
Äthylacetat	1·0100	15·1	35·0	35·1
„	1·0387	50·3	65·1	65·1
„	1·0529	82·6	79·6	79·6
Propylformiat	1·0338	44·4	65·3	65·3
„	1·0345	73·8	80·15	80·1

Wie man sieht, betragen die Differenzen selten mehr, als 0°1, im äussersten Falle 0°3.

Hält man diese Resultate mit den oben mitgeteilten von Herwig (S. 150) zusammen, dass das Verhältnis der Dichte des gesättigten Dampfes D zu der theoretischen Dampfdichte d durch den Ausdruck $D : d = 0{\cdot}00595\sqrt{T}$ unabhängig von der Natur des Stoffes bestimmt wird, so erhält die Formel von Winkelmann folgende Gestalt (T ist die absolute Temperatur):

$$t_n = (a + b)\, n^{0{\cdot}00595\sqrt{T}.A} - a,$$

welche indessen nur so lange gilt, als $0{\cdot}00595\sqrt{T} > 1$ ist. Dadurch wäre ein von der Natur des Stoffes (abgesehen von den Konstanten a und b) unabhängiger Ausdruck für die Beziehung zwischen Temperatur und Dampfdruck gewonnen. Indessen verliert dies Resultat doch wesentlich an Bedeutung durch die Thatsache, dass die Herwigsche Relation nicht

[1]) Wied. 12, 58. 1881.

vollständig allgemein ist, indem die Konstante mit steigender Flüchtigkeit der Substanz zunimmt. Ausserdem führt dieselbe bei niederen sowie beträchtlich höheren Temperaturen zu Widersprüchen. Dagegen wäre es nicht undenkbar, dass der Ersatz der Herwigschen Relation durch eine entsprechendere und deren Einführung in die Dühring-Winkelmannsche Gleichung allerdings einen allgemeinen Ausdruck für den Dampfdruck ergeben wird; dass derselbe von der Natur der Flüssigkeit nur in bezug auf die Konstanten a und b bestimmt werden wird, ist freilich nicht wahrscheinlich.

Eine ausgedehntere Prüfung des Dampfdruckgesetzes wäre dringend zu wünschen, insbesondere bei Essigsäure, deren gesättigter Dampf die bekannten Dichteanomalien zeigt, sowie bei Benzol und Alkohol, deren Dampfdruckkurven sich kreuzen. Gerade die hier auftretenden Beziehungen werden geeignet sein, Licht über die Stichhaltigkeit der Einführung des Dichteverhältnisses zu verbreiten. Ich habe entsprechende Rechnungen, für welche z. T. das Material vorhanden ist, nicht ausgeführt, da es zunächst dem Autor der Formel vorbehalten sein muss, dieselbe auch in solchen Fällen zu bewahrheiten.

16. **Kopps Gesetz.** Die Form, unter welcher zuerst stöchiometrische Regelmässigkeiten in bezug auf die Verdampfung der Flüssigkeiten erkannt wurden, war durch die Laboratoriumspraxis bedingt: es waren nicht Gesetze der Dampfspannung, sondern solche über Siedepunkte. Im Jahre 1842 wies H. Kopp darauf hin, dass gleichen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung bei organischen Verbindungen gleiche Unterschiede in den Siedepunkten entsprechen. So siedet ein Äthylester durchschnittlich 19° höher, als der entsprechende Methylester, eine Säure 45° höher, als der Äthylester derselben.[1]) Er gab gleichzeitig die allgemeine Form an, unter welcher solche und ähnliche Regeln sich ausdrücken lassen. Denkt man sich nämlich analoge Verbindungen binär zusammengesetzt, so kann man dieselben tabellarisch so ordnen, dass die horizontalen und vertikalen Reihen stets je einen gleichen und einen wechselnden Bestandteil enthalten, wie aus folgender Darstellung ersichtlich ist:

$A+\alpha$	$B+\alpha$	$C+\alpha$	$D+\alpha$	.	.	.
$A+\beta$	$B+\beta$	$C+\beta$	$D+\beta$	.	.	.
$A+\gamma$	$B+\gamma$	$C+\gamma$	$C+\gamma$	.	.	.
$A+\delta$	$B+\delta$	$C+\delta$	$C+\delta$	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.

[1]) L. A. 41, 86 u. 169. 1842.

wo A B C ··· und $\alpha\ \beta\ \gamma$ ··· Elemente oder Verbindungen darstellen. Schreibt man nun die den bezeichneten Verbindungen zukommenden Werte bestimmter Eigenschaften (Kopp bezieht sich zunächst auf Atomvolume und Siedepunkte) in derselben Ordnung auf, so zeigen sich die Unterschiede für entsprechende Glieder von je zwei horizontalen oder vertikalen Reihen konstant, indem solchen Paaren auch gleiche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zukommen.

Ein ähnliches Gesetz glaubte Kopp auch für Substitutionsprodukte annehmen zu können, indem für jeden Austausch von Wasserstoff gegen Chlor der Siedepunkt um etwa 25° zunimmt, doch waren die Bestimmungen zu wenig zuverlässig und zahlreich.

Eine Folgerung aus den ausgesprochenen Beziehungen ist die, dass isomere Verbindungen gleiche Siedepunkte haben müssen. Das gilt allerdings für solche Stoffe, deren Konstitution die gleiche ist, wie Methylacetat und Äthylformiat, nicht aber für solche von anderer Konstitution. Buttersäure ist mit Äthylacetat isomer, hat aber einen um etwa 80° höher liegenden Siedepunkt. Kopp weist auf diese Unterschiede hin[1]) ohne sich von ihnen Rechenschaft geben zu können.

Derartige Unterschiede hatten einen gleichzeitigen Forscher, W. Schröder, veranlasst, zuerst das Statthaben von Gesetzmässigkeiten ganz in Abrede zu stellen,[2]) später sie allerdings anzuerkennen, aber ausser von der Zusammensetzung noch von der Konstitution der Verbindung abhängig zu machen. Diese an sich vollkommen rationelle Idee, welche sich späterhin durchaus bewährt hat, wurde nun aber von Schröder dazu benutzt, um aus den Angaben über beobachtete Siedepunkte rückwärts Konstitutionsverhältnisse abzuleiten, die durch anderweitige, namentlich chemische Gründe nicht wahrscheinlich gemacht waren.[3]) Gegen diesen Zirkelschluss erhob sich Kopp[4]) und es erfolgte zwischen beiden Forschern eine Polemik, die zunächst um so unfruchtbarer blieb, als beide mit dem Beobachtungsmaterial anderer operierten, das nicht mit Rücksicht auf eine derartige Verwertung, sondern meist gelegentlich und ohne besondere Sorgfalt beschafft worden war. Auch kann man nicht sagen, dass die Beteiligung anderer Forscher, wie Löwig und Gerhardt an der Diskussion eben desselben Materials der Sache förderlich war. Es blieb zur Entscheidung der Angelegenheit nichts übrig, als eine Experimentaluntersuchung über die fraglichen Konstanten mit Rücksicht auf die möglichen Fehlerquellen, eine Aufgabe, der sich von den genannten Autoren nur Kopp unterzog.

---

[1]) L. A. 50, 142. 1844. [2]) Die Molekularvolume der chemischen Verbindungen. Mannheim 1843. [3]) Pogg. 62, 184 u. 337. 1844. [4]) Pogg. 63, 283. 1844.

Zunächst untersuchte er, ob isomere Substanzen von ähnlicher Konstitution, wie Methylacetat und Äthylformiat wirklich gleiche, oder verschiedene Siedepunkte besitzen. Er fand

{ Äthylformiat	55°3	{ Amylacetat	133°3
{ Methylacetat	55°7	{ Äthylvalerat	133°5
{ Amylformiat	etwa 116°		
{ Methylvalerat	114°		

Gleichzeitig ergab sich, dass die zuverlässige Beobachtung eines Siedepunkts eine schwierige Operation war, da trotz der Anwendung von Platindraht und Kohle in der Flüssigkeit häufig Siedeverzüge eintraten, und das Thermometer innerhalb mehrerer Grade schwankte. Kopp schreibt diesem Umstande die gefundenen Unterschiede zu und schliesst, dass isomere Verbindungen von analoger Konstitution (metamere) gleichen Siedepunkt zeigen.

In der Folge unterwarf Kopp eine sehr grosse Anzahl organischer Verbindungen einer genauen Untersuchung; 1855 schloss er seine Arbeiten vorläufig ab mit folgenden Ergebnissen in bezug auf den Siedepunkt.[1])

Die früher ausgesprochene Regelmässigkeit, dass in homologen Reihen für je CH_2 Unterschied in der Zusammensetzung 19° Unterschied im Siedepunkte eintreten, findet sich in zahlreichen Fällen bestätigt, so z. B.

	beob.	ber.		beob.	ber.
Methylalkohol	65°	59°	Ameisensäure	105°	99°
Äthylalkohol	78°	78°	Essigsäure	117°	118°
Propylalkohol	96°	97°	Propionsäure	142°	137°
Butylalkohol	109°	116°	Buttersäure	156°	156°
Amylalkohol	132°	135°	Valeriansäure	176°	175°
Methylformiat	33°	36°	Benzoesäure	250°	253°
{ Methylacetat	56°	55°	Benzylalkohol	207°	213°
{ Äthylformiat	55°		Methylbenzoat	199°	190°
Äthylacetat	74°	74°	{ Äthylbenzoat	213°	209°
{ Methylbutyrat	95°	93°	{ Benzylacetat	210°	
{ Äthylpropionat	96°		Amylbenzoat	261°	266°
{ Methylvalerat	115°	112°	Benzylbenzoat	345°	344°
{ Amylformiat	116°				
{ Äthylbutyrat	115°				
{ Äthylvalerat	133°	131°			
{ Amylacetat	138°				
Amylvalerat	188°	188°			

Aus vorstehenden Daten geht beim Vergleich der beobachteten mit den unter Voraussetzung von 19° Siedepunktsdifferenz berechneten meist Übereinstimmung hervor. Die Tabelle der Benzoylverbindungen ist unter der

[1]) L. A. 96, 1. 1858.

Voraussetzung berechnet, dass dieselben um 78° höher sieden, als die entsprechenden Verbindungen des Amyls. Gleichzeitig bestätigt sich der Satz vom übereinstimmenden Siedepunkte metamerer Verbindungen recht gut. Kopp weist ferner nach, dass dieselbe Siedepunktsdifferenz bei den homologen Aldehyden, den Nitraten und Cyaniden der Alkoholradikale, den Säurechloriden u. s. w. stattfindet, ebenso bei den Homologen des Anilins und Pyridins.

Indessen ergiebt sich bei weiteren Vergleichen, dass in bestimmten Fällen unzweifelhaft andere Differenzen auftreten, die nicht Versuchsfehlern zugeschrieben werden können. So sind bei den Äthern der Alkoholradikale die Unterschiede bestimmt grösser, ebenso bei den Homologen des Benzols, wo sie etwa 22°5 betragen. Noch grösser sind die Unterschiede bei den Chloriden, Bromiden und Jodiden der Alkoholradikale, wo sie durchschnittlich auf 25° ansteigen.

Umgekehrt finden kleinere Unterschiede, etwa 13°, bei den Anhydriden der einbasischen Säuren, sowie bei den Oxalaten der Alkoholradikale statt.

Zum Verständnis derartiger Abweichungen hebt Kopp hervor, dass die Siedepunktsdifferenz eine Funktion des Druckes ist. Zwar wäre sie das nicht, wenn Daltons Satz richtig wäre, dass die Dampfspannungen in gleichen Temperaturabständen vom Siedepunkte gleich seien; die Unrichtigkeit desselben ist aber erwiesen, und daher lässt sich allerdings annehmen, dass die Siedepunkte bei bestimmten, anderen Drucken die Differenz 19° zeigen werden.

Schliesslich prüft Kopp die Frage, wie weit sich der Siedepunkt einer Verbindung als Summe von Konstanten, die von den Elementen abhängen, darstellen lasse, wie dies früher von Schröder und Löwig versucht worden war und kommt zu dem Resultate, dass allerdings in vielen Fällen Übereinstimmung sich zeigt, wenn man, von irgend einer Verbindung ausgehend, für jedes Kohlenstoffatom + 29°, für jedes Wasserstoffatom — 5° in Rechnung bringt. Bei homologen Körpern muss das natürlich stimmen, da $29 - 2 \times 5 = 19$ die entsprechende Differenz ist, aber auch in anderen Fällen lässt sich ein naher Anschluss an die Beobachtung erzielen. So kommt der Propionsäure $C_3H_6O_2$ der (berechnete) Siedepunkt 137° zu, die Benzoesäure enthält 4 C. mehr und siedet bei 250°, berechnet 253°. Ähnliche Übereinstimmungen lassen sich ziemlich zahlreich berechnen, doch ist ein allgemeines Gesetz sicher nicht vorhanden.

Der Zustand, in welchem Kopp diese Frage liess, forderte dringend die Bestimmung von Dampfspannungswerten für eine grössere Zahl vergleichbarer Stoffe, da nur durch solche eine etwaige Gesetzmässigkeit frei

von den Zufälligkeiten der an den jeweiligen Luftdruck gebundenen Siedepunkte zu ermitteln war.

17. **Untersuchungen von Landolt.** Nun hat zwar Regnault seit 1847 zahlreiche Dampfdruckmessungen veröffentlicht, aber keine, die an einer zusammenhängenden Reihe homologer oder sonst analoger Substanzen angestellt worden wären. Landolt füllte 1868 diese Lücke aus, indem er die Tensionen der 5 ersten Fettsäuren: Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure bestimmte. Zu jener Zeit waren Isomerieen dieser Verbindungen nicht bekannt; aus Landolts Angaben lässt sich abnehmen, dass seine Buttersäure normal war, die Valeriansäure dagegen, die er durch Oxydation des Fuselöls dargestellt hatte, war sicher nicht die normale Säure, und wahrscheinlich ein Gemenge. Die Tensionen wurden in zwei verschiedenen Apparaten bestimmt. Der erste bestand wesentlich aus zwei, in derselben Quecksilberwanne stehenden Barometern, von denen eines eine kleine Quantität der Flüssigkeit enthielt. Der obere Teil der Barometer war von einem Wasserbad umgeben; mittelst eines Kathetometers wurde der Unterschied der Quecksilberhöhen, welcher die gesuchte Tension gab, abgelesen. Eine Vorstellung vom zweiten Apparat liefert die beistehende Skizze Fig. 16. Der eine weite Schenkel eines U-Rohres, der oben geschlossen war, trug einen kleinen Hahntrichter, sowie eine eingesetzte, unten zugeschmolzene Röhre zur Bestimmung der Temperatur, während der andere Schenkel mit einem Quecksilbermanometer, M, in Verbindung stand. Die punktierten Linien stellen das Wasserbad vor. Der Apparat wurde entweder ganz mit Quecksilber gefüllt, worauf durch den Hahntrichter etwas Flüssigkeit zugelassen wurde, oder es befand sich nur im U-Rohr und im Manometer Quecksilber, während das Zwischenstück Luft enthielt; in diesem Falle zweigte sich von demselben eine Leitung zur Luftpumpe ab, welche die Regulierung des Quecksilbers in den Schenkeln des Manometers ermöglichte.

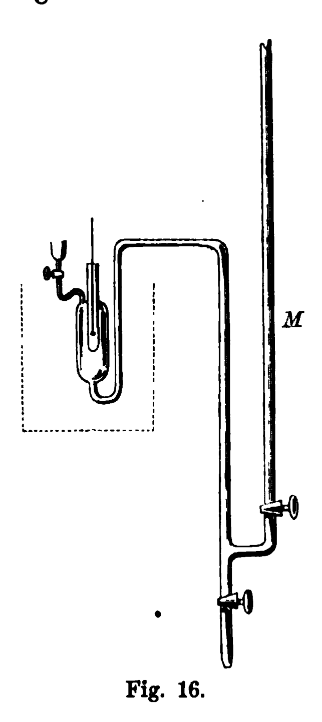


Fig. 16.

Was nun die Resultate betrifft, so hat Landolt dieselben in Form von Interpolationsgleichungen $\lg P = a - b\,\alpha^{\vartheta}$ dargestellt, deren Konstanten für die untersuchten Säuren folgende Werte ergeben:

	a	log b	log α	ϑ
Ameisensäure	4·83273	0·55241	0·99709 — 1	t — 10
Essigsäure	6·93782	0·76753	0·99854 — 1	t — 10
Propionsäure	9·70174	0·95276	0·99908 — 1	t — 10
Buttersäure	21·50433	1·31782	0·99969 — 1	t — 10
Valeriansäure	29·06598	1·45127	0·99979 — 1	t — 10

Mit Hülfe dieser Formeln wurden die Siedetemperaturen für eine Reihe von Drucken, die um je 200 mm von einander abstanden, berechnet. Wenn für homologe Stoffe das Daltonsche Gesetz Geltung besitzt, so müssen die Differenzen der zugehörigen Temperaturen jedesmal konstant sein. Die nachstehende Tabelle gewährt einen Überblick darüber.

	1160	Δ	960	Δ	760	Δ	560	Δ
Ameisensäure	—	—	—	—	99·9	9·8	90·1	13·1
Essigsäure	132·4	6·1	126·3	7·5	118·8	9·4	109·4	13·2
Propionsäure	152·0	5·7	146·3	7·1	139·2	9·0	130·2	12·7
Buttersäure	174·5	6·1	168·4	7·6	160·8	9·7	151·1	13·7
Valeriansäure	187·7	6·3	181·4	7·7	173·7	10·1	163·6	14·8
Δ Mittel		6·1 ± 0·3		7·5 ± 0·3		9·6 ± 0·5		13·5 ± 1·0

	360	Δ	160	Δ	60	Δ	30
Ameisensäure	77·0	21·5	55·5	22·4	33·1	14·0	19·1
Essigsäure	96·2	23·0	73·2	25·6	47·6	16·9	30·7
Propionsäure	117·5	22·5	95·0	26·2	68·8	17·7	51·1
Buttersäure	137·4	25·2	112·2	29·9	82·3	20·9	61·4
Valeriansäure	148·8	26·1	122·7	31·7	91·1	22·2	68·9
Δ Mittel		23·7 ± 2·3		27·2 ± 4·6		18·3 ± 4·1	

Landolt findet, dass bei niederen Drucken die Temperaturdifferenzen, welche gleichen Druckunterschieden entsprechen, weitaus nicht konstant sind, sondern mit steigender Temperatur zunehmen. Von 760 mm ab werden dagegen die Temperaturdifferenzen wirklich konstant und bleiben so bis zum stärksten Druck von 1160 mm. Eine Diskussion der möglichen Fehler zeigt, dass dieselben grösser sind, als die beobachteten Unterschiede. Für Drucke in der Nähe des gewöhnlichen Atmosphärendrucks kann also das Daltonsche Gesetz, dass gleichen Temperaturunterschieden (vom Siedepunkt ab gerechnet) gleiche Druckänderungen entsprechen, als bei homologen Verbindungen zutreffend angesehen werden; dass es das bei nicht homologen Verbindungen nicht ist, zeigt Landolt zum Überfluss an einer besonderen Rechnung über einige von Regnault untersuchte Stoffe.

Das Koppsche Gesetz der konstanten Siedepunktsdifferenzen lässt sich an der vorstehenden Tabelle gleichfalls prüfen. Bildet man die Differenzen der Siedepunkte von Ameisensäure und Essigsäure, Essigsäure und Propionsäure u. s. w. für die verschiedenen Drucke, so erhält man folgende Übersicht:

	1160 mm	960	760	560	360	160	60	30
Ameisensäure								
Essigsäure	—	—	19	19	19	17	15	12
Propionsäure	20	20	20	21	22	22	21	20
Buttersäure	23	22	22	21	20	17	13	10
Valeriansäure	13	13	13	13	12	11	9	8

Das Koppsche Gesetz gilt bis 360 mm hinunter. Von da ab bleibt nur die Differenz Essigsäure — Propionsäure konstant, während die übrigen sich verkleinern. Die kleinere Differenz zwischen Buttersäure und Valeriansäure rührt daher, dass, wie erwähnt, letztere nicht normal war.

Schliesslich vergleicht Landolt die Werte der Konstanten und findet keine gesetzmässigen Beziehungen. Sein Schluss: „Man wird also auch bei homologen Reihen nie Hoffnung haben, aus den beobachteten Tensionen eines einzelnen Gliedes die ganzen Spannkraftkurven der übrigen berechnen zu können“ wäre berechtigt, wenn die fraglichen Konstanten einer rationellen Formel angehörten. Da es sich hier aber um blosse Interpolationsformeln handelt, so können Gesetzmässigkeiten ganz gut vorhanden sein, ohne in denselben zu anschaulichem Ausdruck zu gelangen.

18. In Anknüpfung an die oben mitgeteilte Untersuchung soll nun noch die Beziehung zwischen der Daltonschen Regel und dem Koppschen Gesetze erörtert werden. Landolt weist darauf hin, dass, wenn erstere gültig sei, auch Kopps Gesetz für andere Drucke Geltung behält und sagt, die Frage der Gültigkeit des letzteren sei an die Existenz der Daltonschen Regel gebunden.[1]) Das wäre nun allerdings der Fall, wenn Kopps Gesetz besagte, dass die Differenz der Siedepunkte homologer Körper unter allen Umständen 19° sei; es besagt aber bekanntlich nur, dass die Differenz für g l e i c h e n D r u c k konstant ist, und Kopp selbst zieht eine Veränderlichkeit der Differenz bei anderen Drucken in Betracht, um zur Erklärung der vorhandenen Abweichungen Anhaltspunkte zu finden. Winkelmann hat diese Überlegung algebraisch dargestellt[2]) und kommt zu dem Resultat, dass das Koppsche Gesetz nicht erfordere, dass die zwei verschiedenen Druckgrössen entsprechenden Siedetemperaturen g l e i c h e D i f f e r e n z e n in der homologen Reihe zeigen, sondern dass diese Differenzen proportional der Zunahme von CH_2 sich ändern und zwar zunehmend ändern können.

Seien die Siedepunkte für homologe Körper $T_1, T_2, T_3 \ldots$, beim Druck p gleich $t_1, t_2, t_3 \ldots$, so verlangt das Gesetz von Kopp, dass

$$T_2 - T_1 = T_3 - T_2 = T_4 - T_3 = \ldots = A$$
$$t_2 - t_1 = t_3 - t_2 = t_4 - t_3 = \ldots = a$$

---

[1]) l. cit. S. 131. [2]) Wied. 1, 430. 1877.

während Daltons Regel $T_2 - T_1 = t_2 - t_1$, d. h. $A = a$ verlangt. Aus den obigen Gleichungen folgt:

$$T_2 - t_2 = T_1 - t_1 + A - a$$
$$T_3 - t_3 = T_2 - t_2 + A - a = T_1 - t_1 + 2(A - a)$$
$$T_4 - t_4 = T_3 - t_3 + A - a = T_1 - t_1 + 3(A - a)$$

Nennt man $T_1 - t_1 = d$ und $A - a = c$, so hat man

$$T_1 - t_1 = d$$
$$T_2 - t_2 = d + c$$
$$T_3 - t_3 = d + 2c$$
$$T_4 - t_4 = d + 3c$$

wodurch eben bewiesen wird, dass die Differenzen der Siedepunkte bei zwei bestimmten Drucken beim Aufsteigen in der homologen Reihe um gleiche Incremente wachsen. So ergeben sich dieselben zwischen 30 mm und 60 mm aus der oben mitgeteilten Tabelle wie folgt:

		ber.
Ameisensäure	14°0	14°3
Essigsäure	16°9	16°3
Propionsäure	17°7	18°3
Buttersäure	20°9	20°3
Valeriansäure	22°2	22°3

Somit erfüllen diese Stoffe auch bei sehr geringen Drucken die Vorbedingung des Koppschen Gesetzes. Dass trotzdem die homologen Differenzen so starke Abweichungen zeigen (vgl. S. 296), rührt, wie Winkelmann hervorhebt, daher, dass die Versuchsfehler, welche durch kleine Verunreinigungen bedingt sind, die Differenzen von einer Säure zur anderen in hohem Masse beeinflussen, während bei der zuletzt angewandten Berechnungsweise, bei der je zwei zu derselben Säure gehörige Siedepunkte verglichen werden, die Fehler sich nahezu aufheben. Es ist somit möglich und wahrscheinlich, dass Kopps Gesetz auch bis zu kleinen Drucken Geltung behält.

19. **Abweichungen von Kopps Gesetz.** Während so nach einer Richtung das von Kopp ausgesprochene Gesetz erweitert und fester gegründet wurde, musste seine Geltung nach anderer Seite eingeschränkt werden. Der Satz, dass metamere Verbindungen, d. h. solche, die bei gleicher Zusammensetzung analoge Konstitution haben, bei gleichen Temperaturen sieden, erwies sich nur als Annäherung, nicht aber als genaues Gesetz. C. W. Dittmar untersuchte[1]) die Dampfspannung von Methylacetat und Äthylformiat, die beide mit grösster Sorgfalt rein dargestellt

---

[1]) L. A. Suppl. 6, 313. 1868.

worden waren und bei der Analyse (Zersetzung mit Natron und Titrieren der abgespaltenen Säure) ein vollkommen genaues Resultat gaben. Die beiden Flüssigkeiten waren über Quecksilber in die beiden oben geschlossenen Schenkel eines U-Rohres gebracht, vor dessen Bug sich ein dritter Schenkel nach dem Manometer und der Luftpumpe abzweigte. Das Äthylformiat zeigte durchweg grössere Tension, als das Methylacetat, bei 18° etwa 15 mm, bei 78° schon 60 mm. Die Temperaturen gleicher Dampfspannung ergaben sich wie folgt:

						Siedepunkt nach Kopp
Äthylformiat	20°	26°	33°	43°	53°	54°9
Methylacetat	21°7	27°8	34°7	44°5	54°4	56°3

Bei Kopp findet sich, wie man sieht, dieselbe Abweichung.

Ähnliche Beobachtungen wurden zahlreich gemacht; so fand schon früher Wanklyn,[1]) dass Äthylvalerat bei 133°, Amylacetat dagegen bei 140° siedet, ferner dass die Differenzen bei homologen Reihen nicht konstant, sondern meist abnehmend sind. Schorlemmer bestätigte letzteres für die normalen Paraffine und deren Derivate[2]), Zincke und Frauchimont für die normalen Fettsäuren und deren Äthylester.[3]) Ich setze die Tabellen hierher.

Normale Paraffine

		Δ
C_4H_{10}	1°	37
C_5H_{12}	38°	32
C_6H_{14}	70°	29
C_7H_{16}	99°	25
C_8H_{18}	124°	4 × 19
$C_{12}H_{26}$	202°	4 × 19
$C_{16}H_{34}$	278°	

Normale Jodide

		Δ
CH_3J	40·0	32·0
C_2H_5J	72·0	30·0
C_3H_7J	102·0	27·6
C_4H_9J	129·6	25·8
$C_5H_{11}J$	155·4	24·1
$C_6H_{13}J$	179·5	2 × 20·8
$C_8H_{17}J$	221·0	

Normale Bromide

		Δ
C_2H_5Br	39·0	32·0
C_3H_7Br	71·0	29·4
C_4H_9Br	100·4	28·3
$C_5H_{11}Br$	128·7	3 × 23·4
$C_8H_{17}Br$	199·0	

Normale Chloride

		Δ
C_2H_5Cl	12·5	33·9
C_3H_7Cl	46·4	31·2
C_4H_9Cl	77·6	28·0
$C_5H_{11}Cl$	105·6	3 × 24·8
$C_8H_{17}Cl$	180·0	

Normale Acetate

		Δ
$C_4H_8O_2$	74·0	28·0
$C_5H_{10}O_2$	102·0	23·1
$C_6H_{12}O_2$	125·1	23·3
$C_7H_{14}O_2$	148·4	20·3
$C_8H_{16}O_2$	168·7	2 × 19·2
$C_{10}H_{20}O_2$	207·0	

Normale Alkohole

		Δ
C_2H_6O	78·4	18·6
C_3H_8O	97·0	19.0
$C_4H_{10}O$	116·0	21·0
$C_5H_{12}O$	137·0	19·6
$C_6H_{14}O$	156·6	2 × 17·7
$C_7H_{16}O$	192·0	

Normale Fettsäuren

		Δ
$C_2H_4O_2$	118·0	22·6
$C_3H_6O_2$	140·6	22·6
$C_4H_8O_2$	163·2	21·3
$C_5H_{10}O_2$	184·5	20·0

Normale Äthylester

		Δ
$C_4H_8O_2$	77	21·8
$C_5H_{10}O_2$	98·8	22·2
$C_6H_{12}O_2$	121	2 × 23
$C_8H_{16}O_2$	167	20

[1]) L. A. 137, 38. 1865. [2]) L. A. 161, 281. 1872. [3]) L. A. 164, 341. 1872.

Normale Fettsäuren		Δ	Normale Äthylester		Δ
$C_6H_{12}O_2$	204·5		$C_9H_{18}O_2$	187	
		15·5			20
$C_7H_{14}O_2$	220·0		$C_{10}H_{20}O_2$	207	
		13·0			20
$C_8H_{16}O_2$	233·0		$C_{11}H_{22}O_2$	227	
		11·0			16
$C_9H_{18}O_2$	254·0		$C_{12}H_{24}O_2$	243	

Die letzte Tabelle rührt von Zincke und Frauchimont her. In allen Fällen nehmen die Differenzen bei wachsender Siedetemperatur ab. Übereinstimmend mit diesen Ergebnissen und besonders überzeugend dadurch, dass sie mit demselben Thermometer bestimmt wurden, sind die Resultate, welche Linnemann mit einem von ihm verbesserten Destillationsapparat, der eine sehr vollständige Reinigung erlaubt, erhalten hat. Er findet folgende Sätze: [1])

1) Einer gleichen Zusammensetzungsdifferenz entspricht keine gleiche Siedepunktsdifferenz.

2) Die Siedepunktsdifferenz nimmt in der Mehrzahl der bis jetzt beobachteten Reihen, wenigstens bei den Anfangsgliedern, mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab.

3) In manchen Reihen ist die Siedepunktsdifferenz fast gleich, in anderen dagegen nimmt sie mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt sogar zu.

4) Die isomeren Ester der Fettalkohole haben keinen gleichen Siedepunkt. Die Abweichungen bei metameren Estern sind der bestimmten Regel unterworfen, dass der Siedepunkt um so höher liegt, je kleiner die Zahl der Kohlenstoffatome im Säureradikal und je grösser sie im Alkoholradikal ist.

Als Illustration dazu sind folgende Daten zusammengestellt, bei welchen Linnemanns Bestimmungen an verschiedenen Präparaten höchstens 0°3 Differenz ergeben hatten.

	Chloride	Δ	Bromide	Δ	Jodide	Δ
Butyl	77·96		99·88		129·81	
		31·48		29·06		27·63
Propyl	46·48		70·82		102·18	
		34·30		32·04		29·84
Äthyl	12·18		38·72		72·34	

	Alkohole	Δ	Säuren	Δ	Benzoate	Δ
Butyl	116·88		162·32		247·32	
		19·47		21·66		17·85
Propyl	97·41		140·66		229·47	
		18·88		22·56		18·31
Äthyl	78·53		118·10		211·16	

---

[1]) L. A. 162, 39. 1872.

	Acetate	Δ	Propionate	Δ	Butyrate	Δ
Butyl	124·30		145·99		164·77	
		22·32		23·55		21·35
Propyl	101·98		122·44		143·42	
		24·98		23·64		22·35
Äthyl	77·00		98·82		121·07	

	Äthylester	Δ	Propylester	Δ	Butylester	Δ
Butyrat	121·06		143·42		164·77	
		22·26		20·98		18·78
Propionat	98·80		122·44		145·99	
		21·80		20·46		21·69
Acetat	77·00		101·98		124·30	

Isomere Ester

Propylacetat	101·98	Butylacetat	124·30	Butylpropionat	145·99
Äthylpropionat	98·80	Propylpropionat	122·44	Propylbutyrat	143·42
		Äthylbutyrat	121·01		

Man sieht auch hieraus, dass die Sätze von Kopp zwar in grossen Zügen überall Geltung behalten, dass aber regelmässige Abweichungen von denselben unverkennbar sind. Der Schluss, dass nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern auch die Konstitution den Siedepunkt bestimme, ist unabweisbar. Die Idee Schröders, welche zu früh zur Welt gekommen war, um lebensfähig zu sein, erscheint hier von neuem und der Siedepunkt kann wirklich zu einem Hülfsmittel für die Erkenntnis der chemischen Konstitution ausgebildet werden. Was in dieser Richtung beobachtet und gefolgert worden ist, wird weiter unten zur Besprechung gelangen; hier sollen im Zusammenhange gleich die weiteren Forschungen über die Geltung der Koppschen Gesetze bei verschiedenen Drucken erörtert werden.

Im Jahre 1881 veröffentlichte O. Schumann[1]) eine Reihe von Dampfspannungsbestimmungen an homologen und metameren Estern der Fettsäurereihe, die sich über Drucke von 15 bis 150 cm Quecksilber erstrecken. Die Versuchsmethode war bei niederen Drucken die statische, Beobachtung der Depression in einem Barometer, das ein wenig der Substanz enthielt, bei höheren Drucken wurde die Siedetemperatur bestimmt, während mit Hülfe eines Regulators der Druck auf einer bestimmten Höhe festgehalten wurde. Von dem umfangreichen Beobachtungsmaterial gebe ich zunächst die Siedepunkte bei 130 cm, 76 cm und 20 cm nebst den zugehörigen Differenzen.

---

[1]) Wied. 12, 40. 1881.

Siedepunkte bei 130 cm Druck.

	Formiat		Acetat		Propionat		Butyrat		Isobutyrat		Valerat
Methyl	47·1	25·9	78·0	24·0	97·0	23·9	120·9	—10·3	110·6	25·4	136·0
	23·1		21·3		19·9		18·2		18·7		18·6
Äthyl	70·2	24·1	94·3	22·6	116·9	22·2	139·1	— 9·8	129·3	25·3	154·6
	28·1		24·9		24·8		24·6		23·9		22·6
Propyl	98·3	20·9	119·2	22·5	141·7	22·0	163·7	—10·5	153·2	24·0	177·2
	17·5		16·3		15·2		14·8		14·6		13·9
Isobutyl	115·8	19·7	135·5	21·4	156·9	22·1	178·0	—10·2	167·8	23·3	191·1
	27·9				25·3		23·0		23·6		
Amyl	143·7				181·2	19·8	201·0	— 9·6	191·4		—

Siedepunkte bei 76 cm Druck.

	Formiat		Acetat		Propionat		Butyrat		Isobutyrat		Valerat
Methyl	32·3	25·2	57·5	24·4	79·9	22·4	102·3	—10·0	92·3	24·4	116·7
	22·1		19·6		18·4		17·6		17·8		17·6
Äthyl	54·4	22·7	77·1	21·2	98·3	21·6	119·9	— 9·8	110·1	24·2	134·3
	26·6		23·7		23·9		22·8		23·8		21·6
Propyl	81·0	19·8	100·8	21·4	122·2	20·5	142·7	— 8·8	133·9	22·0	155·9
	16·9		15·5		14·6		14·2		12·7		12·8
Isobutyl	97·9	18·4	116·3	20·5	136·8	20·1	156·9	—10·3	146·6	22·1	168·7
	25·4				23·4		21·7		21·8		
Amyl	123·3				160·2	18·4	178·6	— 9·8	168·8		

Siedepunkte bei 20 cm Druck.

	Formiat		Acetat		Propionat		Butyrat		Isobutyrat		Valerat
Methyl	0·7	22·8	23·5	20·2	43·7	20·2	63·9	— 8·9	55·0	22·2	77·2
	19·4		17·9		17·0		15·3		16·1		15·1
Äthyl	20·1	21·3	41·4	19·3	60·7	18·5	79·2	— 8·1	71·1	21·2	92·3
	24·9		21·7		21·3		22.0		20·9		20·3
Propyl	45·0	18·1	63·1	18·9	82·0	19·2	101·2	— 9·2	92·0	20·6	112·6
	14·4		13·5		13·0		11·8		11·8		11·6
Isobutyl	59·4	17·2	76·6	18·4	95·0	18·0	113·0	— 9·2	103·8	20·4	124·2
	23·8				21·9		19·6		20·5		
Amyl	83·2				116·9	15·7	132·6	— 8·3	124·3		

Die vorstehenden Tabellen sind nach dem Schema von Kopp angeordnet und zeigen, dass die Differenzen je zweier Horizontal- oder Vertikalreihen in der That annähernd konstant sind. Doch überschreiten die stattfindenden Unterschiede beträchtlich die möglichen Fehler; ausserdem ändern sie sich meist in dem Sinne, dass sie um so kleiner werden, je kohlenstoffreicher die Substanz wird. Der Unterschied z. B. zwischen einer Methyl- und der entsprechenden Äthylverbindung wird um so kleiner, je kohlenstoffreicher die Säure ist, ebenso nimmt beim Ansteigen des Alkoholradikals der Unterschied zwischen einem Acetat und dem Propionat ab. In den Diagonalen von links unten nach rechts oben finden sich die isomeren Ester, von denen allerdings nur die den 4 ersten Säuren und den 3 ersten Alkoholradikalen zugehörigen vergleichbar sind. Die Unterschiede sind sehr gross; die Äthylester haben die niedrigsten Siedepunkte. Die Isoverbindungen sieden durchgängig erheblich niedriger, als die normalen, was später eingehender zur Besprechung gelangen soll.

Untersucht man die Tabellen darauf, ob das Koppsche Gesetz bei niederen oder höheren Drucken besser zum Ausdruck gelange, so ergiebt sich kein präzises Resultat; die Abweichungen sind annähernd dieselben bei 20 cm wie bei 130 cm. Man kann also nicht erwarten, dass bei extrem hohen oder niedrigen Drucken eine bessere Übereinstimmung erzielt werden wird.

Schumann bestimmt schliesslich die Konstanten a der Formel von Winkelmann, welche, wie erwähnt, seinen Versuchsergebnissen gut entspricht, und legt sich die Frage vor, ob dieselben gleichfalls dem Koppschen Gesetz entsprechen. Da sie auch die Bedeutung von Temperaturen haben, bei welchen der Dampfdruck gleich, nämlich Null ist (Dührings Verdampfungsgrenze), so müssten sie gleichfalls unter das Koppsche Gesetz fallen.[1]) Die nachstehende Tabelle zeigt, wie weit diese Annahme sich bestätigt.

	Formiat		Acetat		Propionat		Butyrat
Methyl	158·4	12·9	145·5	8·6	136·9	6·8	130·1
	8·9		9·8		9·6		9·8
Äthyl	149·5	13·8	135·7	8·4	127·3	7·0	120·3
	13·8		8·8		9·6		11·6
Propyl	135·7	8·8	126·9	9·2	117·7	9·0	108·7

Da die Werthe aus den Beobachtungen weit extrapoliert sind, so lässt sich für dieselben nur eine mässige Genauigkeit in Anspruch nehmen. Inner-

[1]) Man könnte dieselben absolute Kondensationstemperaturen nennen, entsprechend den absoluten Siedepunkten, da sich dort die Gase unabhängig vom Druck in Flüssigkeiten verwandeln, wie hier die Flüssigkeiten unabhängig vom Druck in Gase.

halb derselben kann man das Koppsche Gesetz mit derselben Annäherung für bestätigt erachten, wie bei höheren Temperaturen.

20. **Einfluss der Konstitution auf den Siedepunkt.** Mit der von 1862 ab beginnenden Kenntnis der isomeren (sekundären und tertiären) Alkohole und Säuren begann die Feststellung, dass die Siedepunkte derselben regelmässig niedriger belegen sind, als die ihrer primären oder normalen Isomeren. Ebenso fand sich bei den isomeren Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe der Siedepunkt häufig sehr verschieden. Nachdem Kekulé[1]) darauf hingewiesen hatte, dass diese Abweichungen auch ihrerseits bestimmten Regeln unterworfen sind, stellte Kopp zunächst für die aromatischen Kohlenwasserstoffe eine Tabelle zusammen, aus welcher hervorging, dass für die in aller Strenge als homolog zu betrachtenden Stoffe das Gesetz der konstanten Siedepunktsdifferenzen allerdings gilt.[2])

1fach subst. Benzol			2fach subst. Benzol			3fach subst. Benzol		
	beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.
$C_6H_5 \cdot CH_3$	111—112	111	—	—	—	—	—	—
$C_6H_5 \cdot C_2H_5$	133—135	131·5	$C_6H_4(CH_3)_2$	139—140	140	—	—	—
$C_6H_5 \cdot C_3H_7$	151—153	152	$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}$	159—160	157·5	$C_6H_3(CH_3)_3$	165—166	166
$C_6H_5 \cdot C_4H_9$	—	172·5	$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_3H_7}$	175—178	176	$C_6H_2\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2}{C_2H_5}$	183—184	182·5
$C_6H_5 \cdot C_5H_{11}$	193	193	$C_6H_4(C_2H_5)_2$	178—179	—	—		
			$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_5H_{11}}$	213	213	—		
						$C_6H_2\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2}{C_5H_{11}}$	232—233	232

Die in vertikaler Reihe stehenden, streng homologen Kohlenwasserstoffe fügen sich dem Gesetz, wie aus dem Vergleich der beobachteten Siedepunkte mit dem aus dem ersten und letzten der Reihe proportional berechneten sich ergiebt. Der Schluss aus dem Siedepunkte auf die Konstitution erscheint Kopp indess zunächst noch unausführbar, da je nach der Konstitution des substituierenden Alkoholradikals sich vermutlich noch spezielle Abweichungen ergeben werden, für deren Beurteilung das Material fehlt. Auf die Isomerie der Di-, Tri- und Tetrasubstitutionsprodukte des Benzols, die gleiche Radikale enthalten und deren Unterschied man gegenwärtig durch die verschiedene Stellung erklärt, konnte Kopp noch nicht eingehen. Auch ist, nachdem bis jetzt die Zahl der Thatsachen sich ungeheuer vermehrt hat, noch kein Versuch unternommen

---

[1]) Lehrb. II. 524. 1866. [2]) L. A. Suppl. 5, 323. 1867.

worden, aus der Zusammenstellung der hierher gehörigen Siedepunktsbeobachtungen allgemein gültige Gesetze abzuleiten.

Die erwähnten Unterschiede der Siedepunkte isomerer Alkohole und ihrer Derivate sind von A. Naumann [1]) zusammengestellt und mit einer theoretischen Erörterung begleitet worden, die, ähnlich wie schon früher von Hinrichs [2]) versucht wurde, die Unterschiede mechanisch erklären soll. Während Hinrichs den Satz aufstellt: je symmetrischer das Atom gebaut ist, desto niedriger ist der Siedepunkt, indem die allseitige Bewegung, welche den Gaszustand charakterisiert, um so leichter hervorgerufen wird, erklärt A. Naumann den höheren Siedepunkt der normalen Verbindung dadurch, dass „die kettenförmige Anordnung der Atome der Einzelmoleküle eine umfassendere Berührung beim Aneinanderlegen ermögliche als eine durch Seitenketten der Kugelform zustrebende Atomgruppierung." „Je mehr daher bei metameren gasförmigen Körpern die Atomgruppierung von der Stangenform abweicht und der Kugelform sich nähert, um so weniger fest werden die Gasmoleküle in der Gruppe des Flüssigkeitsmoleküls an einander haften und um so niedriger wird der Siedepunkt liegen."

So lange indessen den einzigen Aufschluss, den wir über die „Stangen- und Kugelform" der Molekeln haben, die nach der Strukturtheorie geschriebenen Formelschemata liefern, muss eine derartige Erklärung als verfrüht angesehen werden.

In sehr interessanter Weise zeigt sich der Einfluss der Konstitution bei den Oxyverbindungen. Die Glykole erhöhen ihren Siedepunkt nicht beim Übergang zu den homologen, um CH_2 reicheren Verbindungen, indem Glykol 197°, Propylglykol 188° und Butylglykol 183° zeigt. Schreiner weist aber darauf hin,[3]) dass dieselben gar nicht eigentlich homolog seien, indem das eine Hydroxyl beim Propylglykol (von Würtz) das eines sekundären, beim Butylglykol das eines tertiären Alkohols sei. Hier überwiegt die Siedepunktserniedrigung durch den Übergang in die sekundäre, resp. tertiäre Reihe die Erhöhung durch die Zunahme um CH_2. Die auf den ersten Blick auffallenden Siedepunkte der Ester und Äther der Oxysäuren lassen sich gleichfalls vollkommen erklären. Ich setze die von Schreiner am vollständigsten untersuchten Verbindungen der Glykolsäure hierher.

			Äther		
		OH	CH_3	C_2H_5	C_3H_7
Ester	OH	—	178	199	—
	CH_3	151	133	152	178
	C_2H_5	160	137	158	185
	C_3H_7	170	147	166	192

[1]) Berl. Ber. 1874, 173. [2]) J. B. 1868, 10. [3]) L. A. 197, 25. 1879.



Unter Estern sind diejenigen Verbindungen verstanden, in welchen der Wasserstoff des Carboxyls durch ein Alkoholradikal ersetzt ist, unter Äthern diejenigen, in welchen Wasserstoff des Oxymethyls substituiert ist. Verfolgt man die obige Tabelle horizontal, so findet man die Siedepunkte von OH zu CH_3 abnehmend, von da ab um etwa 20° für je CH_2 zunehmend; die vertikalen Kolumnen zeigen ganz ähnliche Verhältnisse. Das entspricht nun ganz und gar den Beobachtungen Kopps, dass der Siedepunkt fällt, wenn eine Säure in ihren Methylester übergeht, und dass dasselbe stattfindet, wenn ein Alkohol in den Äther verwandelt wird. Durch die Kombination dieser Wirkungen mit der normalen Steigerung in der homologen Reihe kommt das eigentümliche Resultat zu stande, dass die alkylsubstituierten Glykolsäuren (erste Vertikalkolumne) denselben Siedepunkt haben, wie ihre Äthylester (dritte Vertikalkolumne).

Eine andere Anomalie der Siedepunkte chlorhaltiger Verbindungen hebt Henry[1]) hervor. Während gewöhnlich, z. B. bei den Chlorsubstitutionsprodukten des Äthans und Toluols, der Siedepunkt um so höher liegt, je mehr Chloratome eingetreten sind, so zeigt sich das entgegengesetzte Verhalten bei den Chlorderivaten des Acetonitrils. Es sind z. B. die Siedepunkte:

$CH_3 \cdot CH_3$	Gas	$C_6H_5 \cdot CH_3$	111°
$CH_3 \cdot CH_2Cl$	10°	$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	176°
$CH_3 \cdot CHCl_2$	60°	$C_6H_5 \cdot CHCl_2$	208°
$CH_3 \cdot CCl_3$	75°	$C_6H_5 \cdot CCl_3$	214°

Dagegen haben die Chlorderivate des Acetonitrils (Cyanmethyls)

$CH_3 \cdot CN$	81°	$CHCl_2 \cdot CN$	112°
$CH_2Cl \cdot CN$	123°	$CCl_3 \cdot CN$	83°

Die Siedepunkte steigen somit anfangs, um später wieder zu fallen. Henry schreibt das dem Einfluss des elektro-negativen Cyans zu, indem er an mehreren Beispielen nachweist, dass die Nachbarschaft elektronegativer Radikale oder Atome stets die Flüchtigkeit vermehrt.[2])

Diesen Bemerkungen lassen sich noch zahlreiche andere anschliessen; zu einem allgemeinen Gesetz, welches den Einfluss der Konstitution auf die Siedetemperatur klarlegt, ist man indessen bisher nicht gelangt. Das Problem ist in der That komplizierter, als man es bisher aufgefasst hat, da ein fundamentaler Punkt der bisherigen Betrachtungsweise neuerdings ernstlich in Zweifel gezogen worden ist.

---

[1]) Berl. Ber. 1873, 734.

[2]) Dabei ist freilich nicht abzusehen, warum die Chloratome auf einander nicht die gleiche Wirkung üben.

21. **Van der Waals' Theorie der übereinstimmenden Zustände.** Seit Kopps Arbeiten ist beinahe ausnahmslos angenommen worden, dass solche Zustände der Flüssigkeiten vergleichbar seien, bei welchen ihre Dämpfe gleichen Druck ausüben. Die Überlegung indessen, dass die kritischen Zustände jedenfalls vergleichbare sind, dass aber die entsprechenden „kritischen" Druckgrössen zwischen ziemlich weiten Grenzen, etwa 40 bis 100 Atm., schwanken, lässt diese Annahme bedenklich erscheinen. Sie ist in der That nie bewiesen worden und wird also jeder anderen zu weichen haben, welche auf irgend eine Weise sich rationell begründen lässt.

Wie oben (S. 276) gezeigt wurde, lassen die kritischen Konstanten π, φ und ϑ sich durch die Grössen a und b der van der Waalsschen Gleichung ausdrücken, indem wir haben

$$\text{Druck} \qquad \pi = \frac{a}{27\,b^2}$$

$$\text{Volum} \qquad \varphi = 3\,b$$

$$\text{Temperatur} \quad 1 + \alpha\vartheta = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b \cdot R}$$

Setzen wir nun $p = \varepsilon\pi$, $v = n\varphi$, $1 + \alpha t = m(1 + \alpha\vartheta)$, d. h. drücken wir Druck, Volum und Temperatur in Teilen ihrer kritischen Werte aus, so folgt aus der allgemeinen Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 = \alpha t)$$

die neue Gleichung $\quad \left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3n - 1) = 8m$

Hier ist alles verschwunden, was von der Natur des Körpers abhängt. Daraus folgt, dass die Zustandsgleichungen aller Gase und Flüssigkeiten identisch werden, wenn man Druck, Volum und Temperatur in Teilen ihrer kritischen Werte ausdrückt.

Dieser Satz wirft nun ein ganz neues Licht auf die Siedepunktsfrage. Es sind nicht die Siedepunkte bei gleichem Druck die vergleichbaren, sondern die Siedepunkte bei gleichen Bruchteilen des kritischen Druckes, am einfachsten die absoluten Siedepunkte selbst. Leider fehlen dazu noch sehr die Daten. Ausser den oben verzeichneten kritischen Werten besitzen wir noch zwei Arbeiten von Pawlewski[1]) und von Strauss.[2]) Ersterer formuliert die von ihm erhaltenen Resultate in einer vorläufigen Mitteilung folgendermassen.

I. Die kritischen Temperaturen ϑ homologer Verbindungen unter-

[1]) B. B. 1882, 460 und 2460. [2]) Beibl. 6, 282. 1882.

scheiden sich von ihren Siedetemperaturen t um eine konstante Differenz und können durch den einfachen Ausdruck $\vartheta = t + \text{konst.}$ bezeichnet werden.

II. Isomere Ester besitzen gleiche oder sehr ähnliche kritische Temperaturen. Bei anderen isomeren Verbindungen, z. B. bei den Alkoholen derselben Molekularformel, ist dies indess, wie sich auch aus dem vorhergehenden Satze unmittelbar ergiebt, nicht der Fall.

III. Körper, in welchen sogenannte doppelte Bindungen von Kohlenstoffatomen vorkommen, besitzen erheblich höhere kritische Temperaturen, als isomere Substanzen, in denen derartige Bindungen fehlen, entsprechend dem Verhalten solcher Isomeren betreffs ihrer Siedepunkte.

IV. Die kritische Temperatur ϑ_m in einer Mischung zweier Flüssigkeiten kann ausgedrückt werden durch die Formel:

$$\vartheta_m = \frac{n\vartheta + (100 - n)\vartheta'}{100}$$

in welcher n und $(100 - n)$ die prozentischen Mischungsverhältnisse der Bestandteile, ϑ und ϑ' die kritischen Temperaturen derselben bedeuten.[1])

V. Die Formel gestattet es, die kritischen Temperaturen von Körpern hohen Siedepunktes aus leichter flüchtigen Gemischen zu ermitteln.

$$\vartheta' = \frac{100\vartheta_m - n\vartheta}{100 - n}$$

VI. Ebenso kann die procentische Zusammensetzung von Mischungen aus ihren kritischen Temperaturen und denjenigen ihrer Bestandteile ermittelt werden.

$$n = 100\,\frac{\vartheta_m - \vartheta'}{\vartheta - \vartheta'}$$

Für Wasser gelang die Ermittelung nicht, da es auch mit anderen Stoffen gemischt das Glas angreift.

Die ausführliche Mitteilung ist in polnischer Sprache[2]) erschienen, ein Auszug davon deutsch.[3]) Für die ersten beiden Sätze liefert folgende Tabelle eine Bestätigung; in derselben sind unter t die Siedepunkte für 76 cm, unter ϑ die absoluten Siedetemperaturen verzeichnet; die dritte Kolumne enthält die Differenzen $\vartheta - t$, welche nach Pawlewski konstant sein sollen. Die Zahlen der ersten Kolumne weichen von denen, die O. Schumann bestimmt hat (vgl. S. 301) einigermassen ab, beim Propylformiat um 4°1, sonst nicht über 2°. Ich habe der Tabelle von Pawlewski zwei weitere Kolumnen unter $\vartheta - t_{130}$ und $\vartheta - t_{20}$, welche sich auf die

---

[1]) Der gleiche Satz ist zu derselben Zeit von O. Strauss gefunden worden (Beibl. 6, 282). [2]) Kosmos, Lwów. 1882, No. 1, 3 u. 7. [3]) B. B. 1882, 2460.

von Schumann bestimmten Siedepunkte unter 130, resp. 20 cm Druck beziehen, beigefügt.

		t	ϑ	ϑ—t	ϑ—t_{130}	ϑ—t_{20}
Äthylformiat	$C_3H_6O_2$	55·7	238·6	182·9	166·4	218·5
Propylformiat	$C_4H_8O_2$	85·1	267·4	182·3	169·1	222·4
Isoamylformiat	$C_6H_{12}O_2$	121·8	304·6	182·8	—	—
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	57·1	239·8	182·7	166·8	216·3
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	75·0	256·5	181·5	162·2	215·1
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	100·3	282·4	182·1	163·2	219·3
Butylacetat	$C_6H_{12}O_2$	123·7	305·9	182·2	—	—
Isobutylacetat	$C_6H_{12}O_2$	114·6	295·8	181·2	160·3	219·2
Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	80·0	262·7	182·7	165·7	219·0
Äthylpropionat	$C_5H_{10}O_2$	98·5	280·6	182·1	163·7	219·9
Propylpropionat	$C_6H_{12}O_2$	122·3	304·8	182·5	163·1	222·8
Isobutylpropionat	$C_7H_{14}O_2$	135·8	318·7	182·9	161·8	223·7
Äthylbutyrat	$C_6H_{12}O_2$	121·7	304·3	182·6	165·2	225·1
Propylbutyrat	$C_7H_{14}O_2$	144·3	326·6	182·3	162·9	225·4
Methylisobutyrat	$C_5H_{10}O_2$	91·7	273·6	181·9	163·0	218·6
Äthylisobutyrat	$C_6H_{12}O_2$	108·6	290·4	181·8	161·1	219·3
Propylisobutyrat	$C_7H_{14}O_2$	133·4	316·0	182·6	162·8	224·0

Während die Zahlen des Autors seinem Gesetz gut entsprechen, zeigen die beiden letzten Kolumnen beträchtliche Abweichungen, die vorletzte bis 8°8, die letzte bis 10°3. Die Abweichung der Siedepunkte bei beiden Autoren beträgt, wie erwähnt, einmal 4°, sonst nicht über 2°. Da nun den Siedetemperaturen bei 76 cm gegenüber denen bei allen anderen Drucken keine besonders ausgezeichnete Stellung zukommt, so wird man dem ersten Gesetz von Pawlewski nur eine annähernde Geltung zuzuschreiben haben. Dasselbe setzt, wenn man es auf die Siedepunkte unter anderem Druck überträgt, notwendig die Geltung des sog. Daltonschen Gesetzes voraus, dass gleichen Änderungen des Drucks gleiche Änderungen der Siedetemperatur entsprechen, ein Verhalten, das bei homologen Stoffen innerhalb enger Grenzen annähernd zutrifft, aber nichts weniger als durchgängig gültig ist.

Setzt man die vorstehenden Bestimmungen der kritischen Temperaturen als richtig voraus, so würde aus denselben folgen, dass auch bei übereinstimmenden Zuständen die Siedepunkte isomerer Flüssigkeiten nur angenähert, nicht genau gleich sind, indem Unterschiede bis 14° auftreten (Isoamylformiat und Äthylisobutyrat). Eine strenge Geltung der Siedepunktsregelmässigkeiten ist alsdann überhaupt nicht unter irgend welchen Bedingungen zu erwarten. Neuere Untersuchungen der Angelegenheit, speziell der kritischen Konstanten, sind daher dringend zu wünschen.

22. Eine Konsequenz der Theorie der übereinstimmenden Zustände ist ferner in bezug auf den Vergleich der Dampfdrucke verschiedener

Flüssigkeiten zu ziehen: bei gleichen Bruchteilen der kritischen Temperaturen sind die Dampfdrucke gleiche Bruchteile der kritischen Drucke. Mit anderen Worten: die Dampfspannungskurven aller Stoffe müssen zusammenfallen, wenn man als Mass der Temperaturen die kritische Temperatur und als Mass der Dampfdrucke den kritischen Druck des fraglichen Stoffes benutzt.

Daraus ergiebt sich zunächst für die Kritik aller Dampfdruckformeln, dass diese nur dann das Phänomen werden darstellen können, wenn in ihre Konstanten die kritischen Werte eingehen; jede Formel, welche dieser Bedingung nicht entspricht, hat nur die Bedeutung eines Interpolationsausdruckes. Ferner sind beim Vergleich der Dampfdrucke nicht die Temperaturen gleicher Drucke oder die Drucke bei gleichen Temperaturen in Beziehung zu setzen, wie das bisher immer geschah, da weder die einen, noch die anderen vergleichbar sind.

Van der Waals hat die Frage, ob die Dampfdruckkurven unter den eben formulierten Bedingungen wirklich zusammenfallen, durch den Vergleich der Dampfdrucke von Äther und Schwefeldioxyd geprüft, deren kritische Temperaturen und Drucke folgendermassen bestimmt sind:

$$SO_2 \quad \pi = 78{\cdot}9, \quad \vartheta = 428{\cdot}4; \quad \text{Äther} \quad \pi = 36{\cdot}9, \quad \vartheta = 463^0$$

Indem nun die absoluten Temperaturen aufgesucht wurden, bei welchen die Dampfdrucke im Verhältnisse der kritischen Drucke stehen, mussten erstere, durch die kritischen Temperaturen dividiert, gleiche Quotienten geben. So hat z. B. SO_2 bei $t = 150^0$, also $T = 273 + 150$ einen Druck von 71·45 Atmosphären. Der entsprechende Druck für Äther ist 33·45 Atmosphären und tritt bei $t = 183^0 3$, also $T = 273 + 183{\cdot}3$ ein. Somit muss $\frac{273 + 150}{428{\cdot}4} = 0{\cdot}987$ gleich sein $\frac{273 + 183{\cdot}3}{463} = 0{\cdot}986$, was, wie man sieht, auch stattfindet. Die nachstehende Tabelle giebt unter p die entsprechenden Drucke, unter m die durch die kritischen Temperaturen dividierten zugehörigen Temperaturen, die übereinstimmen müssen.

p		m	
SO_2	Äther	SO_2	Äther
60	28·4	0·964	0·963
49·97	23·4	941	940
41·56	19·4	918	918
33·95	15·9	894	895
27·82	13·0	871	872
22·47	10·5	848	849
18·09	8·46	825	828
14·31	6·69	801	807
11·09	5·18	777	784
8·43	3·94	754	762

Die Übereinstimmung ist bis auf die letzten 4 Werte vorzüglich, und auch hier weichen die Quotienten nur um 1 Prozent von einander ab.

In betreff weiterer Konsequenzen muss auf das Original verwiesen werden.

Was die Beziehung dieses Satzes zu den oben besprochenen Formeln von Dühring und Winkelmann betrifft, so sieht man alsbald ein, dass die Formel von Dühring in die von van der Waals übergeht, wenn als Vergleichspunkte nicht die Siedepunkte bei gleichem Druck, sondern die bei gleichen Bruchteilen des kritischen Druckes dienen.

Drittes Kapitel. Volumverhältnisse flüssiger Stoffe.

1. **Vorbegriffe.** So lange man die Beziehung zwischen Raum und Masse durch das spezifische Gewicht, die Masse der Volumeinheit, ausdrückt, kann an eine stöchiometrische Verwertung dieser Eigenschaft nicht gedacht werden, da zu diesem Zwecke eine solche entweder auf die Masseneinheit, oder auf stöchiometrisch vergleichbare Quotienten, also Atom- resp. Molekulargewichte, bezogen werden müsste. Die Masse muss also die unabhängige Veränderliche der Beziehung sein, nicht aber, wie beim spezifischen Gewicht, die abhängige.

Das von Gay-Lussac entdeckte Volumgesetz der Gase hatte diese Betrachtungsweise den Chemikern geläufig gemacht, auch war sie, wenn auch zunächst ohne besonderen Erfolg, auf die Betrachtung starrer Körper ausgedehnt worden; in die Chemie der Flüssigkeiten wurde sie erst 1842 von Kopp[1]) eingeführt.

Nennt man d das spezifische Gewicht des Stoffes, so ist $\frac{1}{d}$ sein spezifisches Volum, das Volum, welches die Masseneinheit dieses Stoffes einnimmt. Multipliziert man dieses mit dem Molekulargewicht m, so erhält man das Molekularvolum $\mu = \frac{m}{d}$.

Man hat an letzterem Begriff häufig Anstoss genommen, indem man hervorhob, dass jeder Stoff neben den durch ponderable Substanz ausgefüllten Räumen, solche besitze, in denen keine Substanz enthalten sei; die Grösse $\frac{m}{d}$ drücke also gar nicht das Volum der Molekel, sondern das

---

[1]) L. A. 41, 79. 1842.

der Molekel plus dem entsprechenden Anteile des leeren Raumes aus. Das ist unzweifelhaft der Fall; so lange aber unsere Kenntnis über die Anordnung der ponderablen Substanz in der Molekel so gering ist, wie gegenwärtig, können wir mit keinem anderen Begriff operieren, als mit dem des Raumes, welcher von einer Molekel so beherrscht oder eingenommen ist, dass eine andere Molekel in ihn nicht eindringen kann. In diesem Sinne wird vom Molekularvolum ferner die Rede sein. Da die Verhinderung des Eindringens anderer Molekeln ebenso von der etwaigen Ausdehnung des ponderablen Stoffes, wie von seinen Bewegungszuständen abhängt, so werden wir auch keinen Widersinn darin sehen, das Molekularvolum als durch Druck und Temperatur veränderlich zu behandeln, da eben die Bewegungen durch diese Umstände beeinflusst werden. Denn das Argument, die Atome seien unveränderlich, und daher auch ihre Eigenschaften, bezieht sich nur auf die Masse der Atome und die von dieser abhängigen Eigenschaften, nicht aber auf die Bewegungszustände und was davon abhängt.

Die Grösse $\mu = \frac{m}{d}$ ist von Kopp und seinen Nachfolgern spezifisches Volum genannt worden, und zwar speziell aus Rücksicht auf den Anstoss, welchen der zuerst gebrauchte richtige Ausdruck Molekularvolum erregt hatte. Ich kehre indessen zu dem älteren Sprachgebrauch zurück, um so mehr, als man mit dem Ausdruck spezifisches Volum jetzt allgemein die Reciproke des spezifischen Gewichts bezeichnet.

2. Ältere Forschungen. Die ersten gesetzmässigen Beziehungen zwischen den Molekularvolumen flüssiger Stoffe sind von Kopp[1]) entdeckt worden. Die erste Beobachtung, welche derselbe machte, war die, dass gleichen Unterschieden in der Zusammensetzung gleiche Unterschiede im Molekularvolum entsprechen. So fand er, dass das Molekularvolum einer organischen Säure um etwa 43 Einheiten (wenn das Molekulargewicht in Grammen ausgedrückt wird, sind die Einheiten Kubikcentimeter) kleiner ist, als das des entsprechenden Äthylesters, und um 24 Einheiten kleiner, als das des entsprechenden Methylesters; daraus folgt gleichzeitig, dass jede Äthylverbindung die entsprechende Methylverbindung um 19 Einheiten übertrifft. Ich gebe die Beispiele, welche Kopp für diese Gesetze anführt, nicht wieder, da sie noch ziemlich ungenau sind.

Für derartige Regelmässigkeiten lässt sich dasselbe Schema anwenden, unter welches Kopp seine Forschungen über die Siedepunkte verwandter Stoffe (vgl. S. 290) gebracht hat. Denkt man sich nämlich diese

[1]) L. A. 41, 79. 1842.

binär gegliedert und nennt die Bestandteile einerseits A B C..., andererseits $\alpha \beta \gamma$..., so sind in der Tabelle

$$\begin{matrix} A+\alpha & B+\alpha & C+\alpha & . \\ A+\beta & B+\beta & C+\beta & . \\ A+\gamma & B+\gamma & C+\gamma & . \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \end{matrix}$$

die Unterschiede der Molekularvolume entsprechend gewählter Verbindungen gleich, so dass etwa der Unterschied von $A+\alpha$ und $B+\alpha$ gleich dem von $A+\beta$ und $B+\beta$ etc., sowie der von $A+\alpha$ und $A+\beta$ gleich dem von $B+\alpha$ und $B+\beta$ etc. ist. Es genügt somit die Kenntnis der Glieder einer Vertikal- und einer Horizontalreihe, um die entsprechenden Unterschiede, und damit die Molekularvolume aller in das Schema fallender Verbindungen zu berechnen.

Indessen macht Kopp selbst darauf aufmerksam, dass seine Zahlen nur annähernde Geltung beanspruchen dürfen, da das Atomvolum von der Temperatur in hohem Masse abhängig ist, und die strengen Gesetze voraussichtlich nur für vergleichbare Temperaturen richtig sein werden. Als solche sah er in seinen ersten Arbeiten Temperaturen an, die gleich weit vom Siedepunkt entfernt sind. Schröder, welcher zu derselben Zeit ähnliche Rechnungen anstellte, hob hervor, dass Temperaturen gleicher Dampfspannung am ehesten als vergleichbar angesehen werden dürften und bald darauf zeigte Kopp, dass unter dieser Bedingung allerdings die Beziehung der Atomvolume eine genaue zu werden scheint. Die Ursache, warum solche Temperaturen vergleichbar sind, erklärt Kopp durch die Bemerkung, dass die Vergleichung bei Temperaturen gemacht werden müsse, „bei welchen die Wärme gleichen Einfluss auf die Flüssigkeiten ausübt, d. h. wo die Dämpfe derselben gleiche Spannkraft haben." Lässt man das (später als ungenau erkannte) Gesetz von Dalton gelten, dass die Dampfspannungen der Flüssigkeiten bei gleichen Abständen vom Siedepunkt gleich sind, so kommt die oben von Kopp gegebene Regel heraus.

3. **Atomvolume der Elemente.** Von der Erkenntnis der Konstanz der Volumdifferenz bei gleichen Unterschieden der chemischen Zusammensetzung war der Schritt zu der Anschauung, dass jedem Element in den Verbindungen ein bestimmtes, konstantes Volum zukomme, nicht weit. Nach den Bestimmungen von Gay-Lussac ergiebt sich das Atomvolum des Alkohols bei seinem Siedepunkte zu 31·3, das des Äthers zu 53·4, des Wassers zu 18·8. Der chemischen Zusammensetzung nach ist Äther plus Wasser gleich 2 Alkohol ($C_4H_{10}O + H_2O = 2\,C_2H_6O$); die Summe der Atomvolume der ersteren ist gleich 62·2, das doppelte Atomvolum

des Alkohols gleich 62·6, sehr nahe mit jener Summe übereinstimmend. Zur Bestimmung der Atomvolume der Elemente Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff zieht Kopp noch die von ihm gleichfalls gefundene Thatsache heran, dass wenn zwei Atome Wasserstoff (in organischen Verbindungen) durch ein Atom Sauerstoff ersetzt werden, das Volum sich nicht wesentlich ändert. So gelangt er zu den Atomvolumen

Sauerstoff = 9·4
Wasserstoff = 4·7
Kohlenstoff = 12·5

die in dem Verhältnis 6:3:8 stehen.

Kopp berechnete aus diesen Werten die Atomvolume und spezifischen Gewichte einer grossen Anzahl organischer Verbindungen; die Übereinstimmung ist meist leidlich gut, doch sind auch starke Differenzen nicht selten. Da das Beobachtungsmaterial, welches diesen Bestimmungen zu Grunde lag, von sehr schwankender Zuverlässigkeit war, so sah sich Kopp vor die Aufgabe gestellt, die zu seinen Rechnungen erforderlichen Zahlenwerte in möglichster Genauigkeit selbst zu beschaffen; er unterzog sich derselben mit grosser Ausdauer und konnte nach Verlauf von zehn Jahren mit Hülfe eines reichen Beobachtungsmaterials seine früheren Schlussfolgerungen prüfen. Gleichzeitig führte J. Pierre Arbeiten in derselben Richtung aus, die indessen nicht immer mit Kopps Zahlen übereinstimmende Resultate gaben.

4. **Ergebnisse von Kopps Experimentaluntersuchungen.** Im Jahre 1855 konnte Kopp, gestützt auf eine ganze Reihe genau bestimmter Atomvolume namentlich organischer Verbindungen seine früheren Resultate prüfen.[1]) Es ergab sich, grösstenteils übereinstimmend mit dem früher Ermittelten, folgendes:

a. Regelmässigkeiten lassen sich für die Atomvolume bei den Siedetemperaturen der betreffenden Körper viel allgemeiner erkennen, als etwa bei gleichen Temperaturen, so dass die Wahl der Temperaturen gleicher Dampfspannung als korrespondierender oder vergleichbarer Temperaturen gerechtfertigt wird.

b) Bei analogen Verbindungen entspricht derselben Zusammensetzungsdifferenz dieselbe Differenz der Atomvolume, und der nfachen Zusammensetzungsdifferenz die nfache Volumdifferenz.

Kohlenwasserstoffe		
C_6H_6	97·9	4 × 21·8
$C_{10}H_{14}$	184·9	

Alkohole		
CH_4O	42·1	
C_2H_6O	62·2	20·1
$C_5H_{12}O$	124·0	3 × 20·4
C_6H_6O	103·8	19·8
C_7H_8O	123·7	19·9

[1]) L. A. 96, 153 u. 303. 1855.

Ester

		Diff.
$C_2H_4O_2$	63·4	
$C_3H_6O_2$	84·8	21·4
$C_4H_8O_2$	107·6	22·8
$C_5H_{10}O_2$	126·5	18·9
$C_6H_{12}O_2$	149·5	23·0
$C_7H_{14}O_2$	174·4	24·9
$C_{10}H_{20}O_2$	244·1	3 × 23·2

Benzoesäureester

		Diff.
$C_8H_8O_2$	149·4	
$C_9H_{10}O_2$	173·6	24·2
$C_{12}H_{16}O_2$	247·7	3 × 24·7

Oxal- und Bernsteinsäureester

		Diff.
$C_4H_6O_4$	116·5	
$C_6H_{10}O_4$	167·0	25·4
$C_8H_{14}O_4$	209·0	2 × 21·0

Säuren

		Diff.
CH_2O_2	41·4	
$C_2H_4O_2$	63·7	22·3
$C_3H_6O_2$	85·4	21·7
$C_4H_8O_2$	107·1	21·7
$C_5H_{10}O_2$	130·7	23·6

Aldehyde und Aceton

		Diff.
C_2H_4O	56·5	
C_3H_6O	77·5	21·0
$C_5H_{10}O$	118·8	2 × 20·7
C_7H_6O	118·4	
$C_{10}H_{12}O$	189·2	3 × 23·6

c. Isomere Flüssigkeiten haben gleiche Atomvolume.

Essigsäure	$C_2H_4O_2$	63·7
Methylformiat	„	63·4
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	107·1
Äthylacetat	„	107·6
Methylvalerianat	$C_6H_{12}O_2$	149·2
Äthylbutyrat	„	149·3
Butylacetat	„	149·3
Amylformiat	„	149·8
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	85·4
Äthylformiat	„	85·3
Methylacetat	„	84·8
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	130·7
Methylbutyrat	„	126·5
Äthylpropionat	„	125·8
Äthylvalerianat	$C_7H_{14}O_2$	173·6
Amylacetat	„	174·4

d. Wenn zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom Sauerstoff ersetzt werden, so ändert sich das Atomvolum nicht wesentlich.

Methylalkohol	CH_4O	42·1
Ameisensäure	CH_2O_2	41·4
Äther	$C_4H_{10}O$	106·0
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	107·1
Äthylacetat	„	107·6
Essigsäureanhydrid	$C_4H_6O_3$	110·0
Benzylalkohol	C_7H_8O	123·7
Benzoesäure	$C_7H_6O_2$	126·9
Alkohol	C_2H_6O	62·2
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	63·7
Methylformiat	„	63·6
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	124·0
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	130·7
Methylbutyrat	„	126·5
Äthylpropionat	„	125·8
Cymol	$C_{10}H_{14}$	184·4
Cuminol	$C_{10}H_{12}O$	189·2

Eine vollständige Gleichheit findet nicht statt, insofern sich beim Eintritt des Sauerstoffs meist eine kleine Volumvergrösserung zeigt.

e. Ein Atom Kohlenstoff und zwei Atome Wasserstoff können sich ohne Volumänderung ersetzen.

Stoff	Formel	Volum
Benzoesäure	$C_7H_6O_2$	126·9
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	130·7
Methylbutyrat	„	126·5
Äthylpropionat	„	125·8
Methylbenzoat	$C_8H_8O_2$	149·4
Methylvalerianat	$C_6H_{12}O_2$	149·1
Äthylbutyrat	„	149·3
Butylacetat	„	149·3
Amylformiat	„	149·8
Äthylbenzoat	$C_9H_{10}O_2$	173·6
Äthylvalerianat	$C_7H_{14}O_2$	173·6
Amylacetat	„	174·4

Stoff	Formel	Volum
Amylbenzoat	$C_{12}H_{16}O_2$	247·7
Amylvalerianat	$C_{10}H_{20}O_2$	244·1
Phenol	C_6H_6O	103·8
Äther	$C_4H_{10}O$	106·0
Benzylalkohol	C_7H_8O	123·7
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	124·0
Benzaldehyd	C_7H_6O	118·4
Valeraldehyd	$C_5H_{10}O$	118·9
Cymol	$C_{10}H_{14}$	184·4
Butyl	C_8H_{18}	185·6

5. **Allgemeiner Ausdruck für das Molekularvolum.** Bei Untersuchung der Frage, ob es gelingt, die Atomvolume der Stoffe $C_m\ H_n\ O_p$, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, durch einen Ausdruck von der Form $mc + nh + po$ als Summe der Atomvolume von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff mit ausreichender Genauigkeit wiederzugeben, ergab sich, dass es für eine grosse Zahl der untersuchten Verbindungen allerdings möglich ist, nicht aber für alle. Zu den Ausnahmen gehören nun gerade Stoffe, deren Volume mit grösster Zuverlässigkeit bestimmt sind; die Frage muss somit verneint werden.

Daraus folgt, dass nicht nur die empirische Zusammensetzung das Atomvolum bestimmt, sondern auch die gegenseitige Beziehung der Atome in der Molekel oder ihre Konstitution; alles Problematische, was der Erkenntnis der letzteren anhaftet, wird sich somit in dem gesuchten Ausdruck für das Atomvolum wiederfinden.

Kopp zeigt nun, dass es gelingt, einen derartigen Ausdruck aufzustellen, wenn man auf die verschiedenen Funktionen des Sauerstoffs Rücksicht nimmt, indem man den nach der damals geltenden Typentheorie im Radical befindlichen Sauerstoff vom typischen unterscheidet. In der gegenwärtig gebräuchlichen Anschauungsweise würde dem vollständig an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoff ein andrer Raum zukommen, als dem mit zwei verschiedenen Atomen vereinigten. Ersteren werde ich in Zukunft Carbonyl-, letzteren Hydroxylsauerstoff nennen.

Die Zahlenwerthe für die Atomvolume der Elemente ergeben sich nun wie folgt:

Einem Mehrgehalt von CH_2 entspricht im Durchschnitt eine Volumzunahme von 22. Da nun C und H_2 räumlich äquivalent sind, so folgt für C das Volum 11 und das gleiche für 2H; das Atomvolum des Wasserstoffs ist daher 5·5.

Beim Ersatz von 2H durch Carbonyl- (Radikal-) Sauerstoff findet

eine kleine Volumvermehrung statt. Kopp setzt daher das Atomvolum solchen Sauerstoffs = 12·2.

Das Atomvolum des Wassers ist 18·8. Zieht man 2H = 11·0 ab, so folgt 7·8 für das Atomvolum des Hydroxyl- (typischen) Sauerstoffs.

Für eine Verbindung $C_m H_n O_p O'_q$, wo O den Carbonyl-, O′ den Hydroxylsauerstoff bezeichnet, ist somit das Atomvolum ausgedrückt durch

$$v = 11 \cdot 0m + 5 \cdot 5n + 12 \cdot 2p + 7 \cdot 8q$$

Die nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht der Uebereinstimmung der beobachteten Atomvolume mit den berechneten. Die Unterschiede überschreiten nirgends 4 Prozent des Gesamtwerts und sind in den meisten Fällen viel kleiner, während die Atomvolume zwischen den Grenzen 18 bis 240 wechseln. Durch Vernachlässigung bestimmter Stoffe und entsprechende Änderung der Konstanten liesse sich eine noch bessere Uebereinstimmung erzielen, da aber die Vernachlässigung nicht durch eigene Gründe motiviert werden könnte, muss davon abgesehen werden.

	beob.	ber.
Benzol C_6H_6	96—100	99·0
Cymol $C_{10}H_7$	183—185	187·0
Naphtalin $C_{10}H_8$	149·2	154·0
Aldehyd C_2H_4O	56—57	56·2
Valeraldehyd $C_5H_{10}O$	117—120	122·2
Benzaldehyd C_7H_6O	118·4	122·2
Cuminol $C_{10}H_{12}O$	189·2	188·2
Octan C_8H_{18}	185—187	187·0
Aceton C_3H_6O	77·5	78·2
Wasser H_2O	18·8	18·8
Methylalkohol CH_4O	42·1	40·8
Äthylalkohol C_2H_6O	62—63	62·8
Amylalkohol $C_5H_{12}O$	103—104	106·8
Phenol C_6H_6O	104	106·8
Benzylalkohol C_7H_8O	123·7	128·8
Ameisensäure CH_2O_2	41—42	42·0
Essigsäure $C_2H_4O_2$	63·7	64·0
Propionsäure $C_3H_6O_2$	85·4	86·0
Buttersäure $C_4H_{10}O_2$	106—108	108·0
Valeriansäure $C_5H_{12}O_2$	130—131	130·0
Benzoesäure $C_7H_6O_2$	126·9	130·0
Äther $C_4H_{10}O$	106	106·8

	beob.	ber.
Essigsäureanhydrid $C_4H_6O_3$	110	109·2
Methylformiat $C_2H_4O_2$	63·4	64·0
Methylacetat $C_3H_4O_2$	84—86	86·0
Äthylformiat $C_3H_4O_2$	85—86	86·0
Äthylacetat $C_4H_6O_2$	107—108	108·0
Methylbutyrat $C_5H_{10}O_2$	126—127	130·0
Äthylpropionat $C_5H_{10}O_2$	125·8	130·0
Methylvalerat $C_6H_{12}O_2$	149—150	152·0
Äthylbutyrat $C_6H_{12}O_2$	149·3	152·0
Butylacetat $C_6H_{12}O_2$	149·3	152·0
Amylformiat $C_6H_{12}O_2$	149—150	152·0
Äthylvalerat $C_7H_{14}O_2$	174	174·0
Amylacetat $C_7H_{14}O_2$	174—176	174·0
Amylvalerat $C_{10}H_{20}O_2$	244·1	240·0
Methylbenzoat $C_8H_8O_2$	149—150	152·0
Äthylbenzoat $C_9H_{10}O_2$	172—175	174·0
Amylbenzoat $C_{12}H_{16}O_2$	247·7	240·0
Äthylcinnamat $C_{11}H_{12}O_2$	211·3	207·0
Methylsalicylat $C_8H_8O_3$	156—157	159·8
Äthylcarbonat $C_5H_{10}O_3$	139·1	137·8
Methyloxalat $C_4H_6O_4$	116·3	117·0
Äthylsuccinat $C_8H_{14}O_4$	209·0	205·0
Äthyloxalat $C_6H_{10}O_4$	167·0	161·0

Beispiel: Essigsäure, $C_2H_4O_2$, hat ein intraradikales und ein extraradikales Sauerstoffatom. Das Molekularvolum beträgt daher:

$$\begin{aligned} 2\,C &= 22 \\ 4\,H &= 22 \\ O &= 12 \cdot 2 \\ O' &= 7 \cdot 8 \end{aligned}$$

Summa 64·0, beobachtet 63·7

6. **Atomvolum von Schwefel, Chlor, Brom, Jod.** Für andere Elemente liess sich folgendes ermitteln:

Schwefel. Acht schwefelhaltige Flüssigkeiten standen Kopp zu Gebote, aus deren Atomvolumen sich das des Schwefels zu 22·6 ergab. Folgende Tabelle gestattet den Vergleich der beobachteten und berechneten Atomvolume:

	beob.	ber.
Mercaptan C_2H_6S	76·0— 76·1	77·6
Amylmercaptan $C_5H_{12}S$	140·1—140·5	143·6
Methylsulfid C_2H_6S	75·7	77·6
Äthylsulfid $C_4H_{10}S$	120·5—121·5	121·6
Äthyldisulfid $C_2H_5S_2$	100·6—100·7	100·2
Schwefeldioxyd SO_2	43·9	42·6
Äthylsulfid $C_4H_{10}SO_3$	148·8—149·5	149·4
Schwefelkohlenstoff CS_2	62·2— 62·4	56·2

Beim Schwefelkohlenstoff zeigt sich eine starke Abweichung, welche darauf hinweist, dass hier dem Schwefel wahrscheinlich ein anderes Atomvolum zukommt.

Chlor. Gründe, für das Chlor verschiedene Atomvolume anzunehmen, finden sich im vorhandenen Beobachtungsmaterial nicht; das Atomvolum des Chlors berechnet sich übereinstimmend zu 22·8.

	beob.	ber.
Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$	79·9	78·8
Tetrachloräthylen C_2Cl_4	115·4	113·2
Dichloräthan $C_2H_4Cl_2$	85·8— 86·4	89·6
Trichloräthan $C_2H_3Cl_3$	105·4—107·2	106·9
Tetrachloräthan $C_2H_2Cl_4$	120·7—121·4	124·2
Pentachloräthan C_2HCl_5	143·0	141·5
Dichlorbutan $C_4H_8Cl_2$	129·5—133·7	133·6
Dichlormethan CH_2Cl_2	64·5	67·6
Chloroform $CHCl_3$	84·8— 85·7	84·9
Chloräthyl C_2H_5Cl	71·2— 74·5	72·3
Chloramyl $C_5H_{11}Cl$	135·4—137·0	138·3
Chloral C_2HCl_3O	108·4—108·9	108·1
Chloracetyl C_2H_3OCl	74·4— 75·2	73·5
Chlorbenzoyl C_7H_5OCl	134·2—140·8	139·5
Chlorschwefel S_2Cl_2	91·4	90·8

Brom. Durch Annahme des Atomvolums 27·8 für Brom lässt sich genügende Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung erzielen.

	beob.	ber.
Brom Br	27·0—28·7	27·8
Brommethyl CH_3Br	58·2	55·3
Bromäthyl C_2H_5Br	78·4	77·3
Bromamyl $C_5H_{11}Br$	149·2	143·3
Äthylidenbromür $C_2H_4Br_2$	97·5—99·9	99·6

Jod. Das Atomvolum des Jods kann gleich 37·5 gesetzt werden.

	beob.	ber.
Jodmethyl CH_3J	65·4— 68·3	65·0
Jodäthyl C_2H_5J	85·9— 86·4	87·0
Jodamyl $C_5H_{11}J$	152·5—158·8	153·0

7. **Stickstoff.**[1]) Aus den Molekularvolumen der dem Ammoniak nahestehenden Verbindungen ergiebt sich nach Abzug der für C und H gefundenen Werte 11 und 5·5 das Atomvolum des Stickstoffs zu 2·3. Das Molekularvolum des Cyans, CN, hat, auf gleiche Weise aus Cyanmethyl = 54·3, Cyanäthyl = 77·2 und einigen anderen Cyanverbindungen berechnet, den Wert 28, welcher auch dem freien Cyan $(CN)_2$ zukommt. Für Nitryl, NO_2, ergiebt sich übereinstimmend aus wirklichen Nitroverbindungen, sowie aus Estern der salpetrigen Säure $NO_2 = 33$, gleichfalls übereinstimmend mit dem Molekularvolum des freien Stickstofftetroxyds N_2O_4 bei seinem Siedepunkte.

Aus diesen Daten geht unzweifelhaft hervor, dass nicht nur dem Sauerstoff je nach der Art seiner Bindung verschiedene Atomvolume angehören, sondern auch dem Stickstoff und möglicherweise auch dem Kohlenstoff, denn die beobachteten Volume N = 2·3, CN = 28, $NO_2 = 33$ lassen sich unter sich und mit den früheren Werten für C und O nicht in Uebereinstimmung bringen. Kopp lässt unentschieden, ob nur der Stickstoff verschiedene Werthe des Molekularvolums zeigt, oder der Kohlenstoff gleichfalls veränderlich ist.

8. **Weitere Elemente.** Aus einer geringen Zahl von anorganischen Verbindungen lassen sich die Atomvolume für Phosphor, Silicium, Arsen, Antimon, Zinn und Titan berechnen, für die indessen fast keine Kontrolle vorliegt. Die Zahlen sind:

Phosphorchlorür PCl_3	93·9	Atomvolum P	25·5
Phosphorbromür PBr_3	108·6	„	25·2
Chlorsilicium $SiCl_4$	122·1	Atomvolum Si	30·9
Bromsilicium $SiBr_4$	144·3	„	33·1
Arsenchlorür $AsCl_3$	94·8	Atomvolum As	26·4
Antimonchlorür $SbCl_3$	100·7	Atomvolum Sb	32·3
Antimonbromür $SbBr_3$	116·8	„	33·4
Zinnchlorid $SnCl_4$	131·4	Atomvolum Sn	40·2
Titanchlorid $TiCl_4$	126·0	Atomvolum Ti	34·8

Kopp macht am Schlusse seiner Arbeiten darauf aufmerksam, dass die spezifischen Volume der Elemente sich nahezu als Multipla einer gemeinsamen Konstanten auffassen lassen, deren Wert zwischen 5·1 und 5·9 schwankt. Für Kohlenstoff und Sauerstoff (im Mittel), deren Atomgewichte man zu Kopps Zeiten halb so gross annahm, wie gegenwärtig,

[1]) L. A. 100, 19. 1856.

ist der Faktor 2, so dass für jene Atomgewichte das Atomvolum der Elemente C, H und O nahezu gleich gesetzt werden kann. Daraus folgt, dass das Atomvolum einer Verbindung dieser 3 Elemente dividiert durch die Zahl der (damaligen) Atome, einen einigermassen konstanten Quotienten giebt, dessen Wert, wie erwähnt, zwischen 5·1 und 5·9 liegt. Gegen die Brauchbarkeit eines solchen Gedankenganges spricht, dass gerade einige der bestuntersuchten Verbindungen, wie Wasser und Schwefelkohlenstoff, ganz abweichende Werte geben.

9. **Untersuchungen von Buff.** Mit dem Abschluss der experimentellen und theoretischen Forschungen Kopps über die Frage der Molekularvolume flüssiger Körper blieb die ganze Angelegenheit für längere Zeit beinahe gänzlich ohne Förderung. Im Jahre 1865 entwickelte Buff[1]) einen Gesichtspunkt weiter, den Kopp gelegentlich schon angedeutet hatte, dass nämlich auch andere Elemente ausser dem Sauerstoff je nach ihren chemischen Funktionen verschiedene Atomvolume annehmen können. Namentlich für den Kohlenstoff suchte er nachzuweisen, dass demselben in den sogenannten ungesättigten Verbindungen ein grösseres Atomvolum zukomme, als in den gesättigten. Buff führte den Beweis, indem er zeigte, dass das Atomvolum der ungesättigten Verbindungen stets etwas grösser gefunden wurde, als die Rechnung nach Kopps Regel ergab, hob aber selbst hervor, dass die Abweichungen meist innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler bleiben, und nur die Übereinstimmung des Sinnes, in dem sie liegen, für seinen Satz spricht.

Auch für den Schwefel weist Buff nach, dass ein einziges Atomvolum sich mit den Thatsachen nicht vereinigen lässt. Aus einigen Bestimmungen schliesst er, dass demselben ein um so kleineres Atomvolum zukomme, je mehr „Valenzen" thätig sind, dem sechswertigen Schwefel in der Schwefelsäure das kleinste, etwa 12, dem vier- und zweiwertigen dagegen 22·6 und 28·3. Da diese Schlüsse indes fast nur aus der Untersuchung des Schwefelkohlenstoffs und Schwefeltrioxyds gezogen sind, so ist ihre Begründung noch sehr zweifelhaft.

10. **Neuere Untersuchungen. Ramsay, Thorpe, Lossen.** Nachdem in neuerer Zeit die Auffassung der Konstitution organischer Verbindungen sehr wesentliche Aenderungen erfahren hat, ist die Erforschung der Molekularvolume mit Beziehung auf deren Abhängigkeit von der Konstitution wiederum von mehreren Seiten in Angriff genommen worden.

Ramsay gab[2]) eine einfache Methode an, das spezifische Gewicht gerade beim Siedepunkte des fraglichen Stoffes direkt zu bestimmen. Er

---

[1]) L. A. Suppl. 4, 129. [2]) B. B. 12, 1024. 1879.

benutzt dazu ein kleines Kölbchen mit hakenförmigem Halse, das mit der Flüssigkeit gefüllt und im Dampf derselben Flüssigkeit erhitzt wird; hat man den Inhalt und die Ausdehnung des Kölbchens bestimmt, so giebt eine Wägung die nötigen Daten. Indessen scheint die Methode in den Händen ihres Erfinders keine sehr genauen Resultate gegeben zu haben, wie aus den erheblichen Unterschieden zwischen den Resultaten Ramsays und denen anderer Forscher hervorgeht.

Mit ungewöhnlicher Sorgfalt hat dagegen Th. E. Thorpe[1]) Siedepunkt, spezifisches Gewicht und Ausdehnung einer grösseren Anzahl von Stoffen bestimmt, die so rein als möglich dargestellt und unter vielfältigen Vorsichtsmassregeln untersucht wurden. Im allgemeinen benutzte er die Methode von Kopp, die er indessen in vielen Einzelheiten verfeinerte, auf welche ich nicht eingehen kann. Die wesentlichsten Resultate seiner ausgedehnten Abhandlung sind folgende:[2])

1. Isomere Flüssigkeiten haben bei ihren Siedepunkten nicht immer gleiche Molekularvolume. Zwischen Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid zeigt sich z. B. ein Unterschied von über 4 Prozent, nämlich 85·34 und 88·96; überhaupt geben die Aethylenverbindungen kleinere Volume, als nach Kopps Zahlen zu erwarten wären. Auch bei isomeren Kohlenwasserstoffen zeigen sich ähnliche Unterschiede, so dass eine Variabilität der Atomvolume eines dieser beiden Elemente, oder beider, zugegeben werden muss. Die aromatischen Verbindungen haben durchgängig der Koppschen Regel gegenüber zu hohe Molekularvolume.

2. Flüssige Elemente und Radikale haben im freien Zustande dasselbe Atomvolum, wie in Verbindungen. Für NO_2 wird 31·5 berechnet, 32·0 gefunden, für Br_2 53·38 berechnet, 53·60 gefunden.

3. Für folgende Elemente lässt sich unter Benutzung der Zahlen von Kopp für C, H und O das Atomvolum berechnen.

Chlor ergiebt Werte, die in etwa 10 unabhängigen Bestimmungen zwischen den Grenzen 21·6 und 23·3, Mittel 22·7 schwanken. Kopp hatte 22·8 gegeben. Ferner ergiebt sich Brom 28·1 (Kopp 27·8), Fluor = 9.2, Jod = 36·0 (Kopp 37·2), Silicium 30·0, Titan 33·7, Zinn 40·3, Phosphor im Mittel 25·3, Arsen 26·3, Antimon 28·6, Vanadin 30·4, Schwefel 22·6 und 28·6, Chrom 24·5. Wie man sieht, sind die Atomvolume der Glieder einer natürlichen Familie nicht gleich, sondern wachsen mit dem Atomgewichte, aber viel langsamer als dieses.

Sprungweise veränderliche Werte des Atomvolums sind nur für O,

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1880, 141. 327.

[2]) l. cit. 378.



S und N anzunehmen; von den übrigen Elementen erfordert keines die gleiche Annahme.

Thorpe findet keine Notwendigkeit, die Atomvolume von der Valenz abhängig sein zu lassen, wie Buff annimmt, indem namentlich die verschiedenen Verbindungen des Phosphors und Schwefels dagegen sprechen. Für Phosphor ergiebt sich nämlich das Atomvolum wie folgt: Aus PCl_3 25.2, PBr_3 24·0, $POCl_3$ 25·5, $PSCl_3$ 25·4, $POBrCl_2$ 26·1, $PCl_2 \cdot C_2H_5$ 25·9; also gleich in den Verbindungen des dreiwertigen wie des fünfwertigen Phosphors.

Die numerischen Ergebnisse von Thorpes Untersuchung finden sich in der nachstehend mitgeteilten Tabelle verzeichnet.

Gleichzeitig mit Thorpe griffen mehrere andere Forscher dasselbe Problem an; Lossen und seine Schüler,[1]) L. Meyer und seine Schüler[2]), sowie Rob. Schiff.[3]) Durch diese gleichzeitigen Bemühungen wurde ein reiches Zahlenmaterial zusammengebracht, aus welchem die verhältnismässig grosse Sicherheit derartiger Bestimmungen hervorgeht, indem die von den verschiedenen Autoren erhaltenen Resultate meist nur wenig von einander abweichen.

Es war somit möglich geworden, der Frage nach den Gesetzen und womöglich den Ursachen der kleinen Unterschiede näher zu treten, welche die Molekularvolume solcher Stoffe erkennen liessen, die nach der Regel Kopps gleiche Volume haben mussten. Die Abhandlung Lossens hat zunächst den Zweck, das vorhandene Beobachtungsmaterial gleichförmig zu berechnen, um es mit Kopps Regeln zu vergleichen. Folgendes ergiebt sich mit einiger Sicherheit in dieser Frage:

a) Die Molekularvolume der Fettsäuren stimmen nahezu mit den nach Kopps Regeln berechneten überein. Die Unterschiede betragen höchstens eine Einheit, also bei dem Wert des Volums, der zwischen 42 und 130 schwankt, höchstens 2 Prozent.

		ber.	gef.	
Ameisensäure		42	41·3	
Essigsäure		64	63·6	
Propionsäure		86	85·6	
Buttersäure	normal	108	107·8	
Valeriansäure	normal	130	130	(ungef.)
Capronsäure	normal	152	153	(ungef.)
Isobuttersäure		108	109·1	
Isovaleriansäure		130	130·1	
Aktive Valeriansäure		130	129·1	
Trimethylessigsäure		130	131	(ungef.)

[1]) L. A. 214, 138. 1882; Zander ib. 214, 138. 1882. [2]) Städel, B. B. 15, 2559. 1882; E. Elsässer, L. A. 218, 302. 1883. [3]) B. B. 14, 2761. 1881 u. ff., ausführlich L. A. 220, 71. 1883.

b) Die Fettalkohole weichen von der Regel ab; Methylalkohol hat ein grösseres Volum, die höheren Alkohole haben ein um so kleineres, je kohlenstoffreicher sie sind.

	ber.	gef.
Methylalkohol	40·8	42·4
Äthylalkohol	62·8	62·3
Propylalkohol	84·8	81·0
Butylalkohol	106·8	101·6
Amylalkohol	128·8	122·6
Isopropylalkohol	84·8	82·4
Isobutylalkohol	106·8	102·1
Trimethylcarbinol	106·8	102·4 (ungef.)
Gährungsamylalkohol	128·8	123·7
Aktiver Amylalkohol	128·8	122·3

Die höheren Glieder weichen sehr stark, bis zu 5 Proz., von der Regel ab. Noch grössere Differenzen geben die zweiwertigen Alkohole.

Trimethylenglykol	92·6	84·0
Propylenglykol	92·6	85·2

Durch eine andere Bestimmung des Volums für den intraradikalen und extraradikalen Sauerstoff lässt sich die Abweichung nicht beseitigen, da sie ihr Zeichen wechselt.

c) Die Äther zeigen durchschnittlich gute Übereinstimmung; ich führe deshalb keine Zahlen an.

d) Die Aldehyde lassen ähnliche Abweichungen erkennen, wie die Alkohole, indem die beobachteten Volume hinter den berechneten um so mehr zurückbleiben, je kohlenstoffreicher der Körper ist, doch sind die Unterschiede nicht ganz so gross, sie erreichen nicht ganz 4 Proz. Vergleicht man sie mit den entsprechenden Alkoholen, so zeigen sie für den Unterschied der Zusammensetzung H_2 nicht die regelmässige Differenz 11, sondern eine viel kleinere, 4·9 bis 5·9, die ziemlich konstant ist.

e) Die Molekularvolume ungesättigter Verbindungen ergeben sich meist etwas grösser, als nach der Regel berechnet, doch sind die Unterschiede nicht grösser, als sie bei gesättigten Verbindungen gefunden wurden. Mit den entsprechenden, um H_2 reicheren gesättigten Verbindungen verglichen, zeigen sie einen Unterschied von 5·7 Einheiten, statt 11 nach der Regel; darin schliessen sie sich ganz den Aldehyden im Vergleich zu den Alkoholen an. Die Bestimmungen von Zander (ib S. 192) ergeben:

	ber.	gef.
Allylalkohol	73·8	74·0
Allylchlorid	83·3	84·9
Allylbromid	88·6	90·5

	ber.	gef.
Allyljodid	98·0	101·2
Allyläther	128·8	135·5
Diallyl	121·0	126·5

Eine unzweideutige Bestätigung des von Buff aufgestellten Satzes, dass dem „zweiwertigen" Kohlenstoff der ungesättigten Verbindungen ein höheres Atomvolum zuzuschreiben sei, als dem gewöhnlichen, ergiebt sich aus dem Mitgeteilten nicht und die Frage bleibt offen.

f) Auch für die Abweichungen der aromatischen Verbindungen von dem allgemeinen Gesetz lässt sich Allgemeines nicht feststellen. In vielen Fällen ist das beobachtete Molekularvolum zu klein, in vielen anderen Fällen stimmt es gut mit dem Gesetz überein, ohne dass sich angeben lässt, wovon das abhängt.

Bei der allgemeinen Erörterung der Frage, wie weit die Atomvolume der Elemente als konstant angesehen werden können, kommt Lossen zu dem Resultat, dass das nicht einmal für die einwertigen Elemente, z. B. für Chlor möglich ist, wenn man einen alle Klassen chemischer Verbindungen umfassenden allgemeinen Ausdruck aufstellen will. Wohl aber scheint ihm ein dem von Kopp aufgestellten ähnliches Gesetz möglich, dessen Konstanten für jede Körperklasse besonders bestimmt werden.

Die Frage, ob die Grundlage der ganzen Untersuchung, nämlich die Annahme, dass die Molekularvolume bei den resp. Siedepunkten in aller Strenge vergleichbar sind, wirklich feststeht, stellt sich Lossen nicht.

11. **Untersuchungen von Rob. Schiff.** Etwas weiter gelangt Schiff an der Hand eines beträchtlich vermehrten Beobachtungsmaterials. Auch er stellt fest, dass isomere Verbindungen meist etwas verschiedene Molekularvolume zeigen, findet aber die Abweichungen fast ausnahmslos dem Gesetz unterworfen, dass die Substanz mit höherem Siedepunkt auch das höhere Molekularvolum hat. Diese Beziehung findet sich sehr allgemein wieder, so bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen, den Alkoholen, den Säuren und Estern, den aromatischen Kohlenwasserstoffen u. s. w.; Schiff zählt Dutzende von Beispielen dafür auf, deren Wiederholung ich mir erspare, da sie in den nachfolgenden Tabellen aufgesucht werden können.

Speziell für die metameren Ester der Fettsäuren lässt sich eine Regel aufstellen, welche der von Linnemann über die Siedepunkte (S. 299) vollkommen entspricht: die Molekularvolume derselben sind um so grösser, je kleiner die Anzahl der Kohlenstoffatome im Säureradikal und je grösser sie im Alkoholradikal ist.

Indessen gilt der Satz nicht ohne Ausnahme. Buttersäure und Iso-

buttersäure, die entsprechenden Alkohole und Äthylester, sowie Propylalkohol und Isopropylalkohol zeigen eine entgegengesetzte Beziehung. Bei ihnen hat der niedriger siedende Stoff das grössere Molekularvolum.

Auch in bezug auf die Frage, ob dem ungesättigten Kohlenstoff ein anderes Atomvolum zukomme, als dem gesättigten, erzielt Schiff positive Ergebnisse. Um möglichst frei von Annahmen vorzugehen, vergleicht derselbe Kohlenwasserstoffe von gleichem Gehalt an Kohlenstoff und verschiedenem an Wasserstoff, die er so auswählt, dass ein ungesättigter Kohlenwasserstoff in bezug auf seinen Wasserstoffgehalt zwischen zwei gesättigte fällt. Um dies zu ermöglichen, muss er die aromatischen Kohlenwasserstoffe als gesättigte betrachten; die Berechtigung dazu leitet er aus der Übereinstimmung ab, welche die Molekularvolume der gesättigten und der aromatischen Kohlenwasserstoffe zeigen, wenn letztere auf jedes Plus von 2 C ein Minus von 4 H enthalten.

Wird die Berechtigung eines derartigen Vergleichs zugegeben, so erhält man, wie Schiff an mehrfach wiederholten Rechnungen zeigt, für jedes doppelt gebundene Kohlenstoffatom ein Plus von 4 Einheiten des Molekularvolums. Beispielsweise haben wir Diisobutyl $C_8H_{18} = 184 \cdot 5$ und Äthylbenzol $C_8H_{10} = 138 \cdot 95$. Dem Unterschiede von 8 H entspricht also, wenn dem Kohlenstoff derselbe Raum zukommt, der Volumunterschied 45·45. Caprylen C_8H_{16} müsste, wiederum unter derselben Voraussetzung, ein um $\frac{1}{4} \cdot 45 \cdot 45 = 11 \cdot 36$ kleineres Volum haben, als Diisobutyl, da es zwei Wasserstoffatome weniger enthält; statt 173·14 aber findet sich das Volum 177·2, also um 4·06 Einheiten grösser.

Ähnliche Rechnungen an anderen Stoffen führen zu gleichen Werten. Setzt man das Atomvolum des Wasserstoffs = 5·6 und nimmt an, dass es unveränderlich ist, was Schiff aus dem Vergleich gesättigter Kohlenwasserstoffe mit aromatischen folgert, wobei er also wieder die Gleichheit des Kohlenstoffvolums bei beiden voraussetzt, so lässt sich das Molekularvolum der ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus dem der gesättigten von gleichem Kohlenstoffgehalt durch Subtraktion der entsprechenden Wasserstoffvolume berechnen. Man findet auf diese Weise, die prinzipiell von der ersten nicht verschieden ist, gleichfalls die berechneten Molekularvolume um rund 4·0 Einheiten kleiner, als die beobachteten. Dieselbe Rechnung, auf Allylalkohol und seine Derivate angewandt, giebt gleichfalls dieselbe Differenz beim Vergleich mit den entsprechenden Propylverbindungen. Schiff glaubt durch die Gesamtheit dieser Beziehungen die Frage, ob die doppelte Bindung einen Einfluss auf das Molekularvolum habe, definitiv im bejahenden Sinne entschieden, übereinstimmend

mit Buffs Ansicht, und stellt die Grösse dieses Einflusses auf + 4 Einheiten fest.

Dieses Resultat benutzt Schiff weiter, um die vielfach erörterte Frage nach der Konstitution des Benzols in, wie er glaubt, definitiver Weise zu entscheiden. Er zeigt, dass bei Annahme von drei Doppelbindungen im Benzol das Volum sich um etwa 12 Einheiten zu gross berechnet und dass bei der Annahme von lauter einfachen Bindungen Rechnung und Beobachtung stimmt. Er übersieht aber, dass das gar nicht anders sein kann, da sämtliche Rechnungen, die er angestellt hat, auf der Voraussetzung beruhen, dass der Kohlenstoff im Benzol normaler und nicht doppelt gebundener ist; sein Resultat beweist also nichts mehr, als die algebraische Richtigkeit seiner Rechnungen.

Ich möchte hier nicht dahin missverstanden werden, dass ich die Resultate Schiffs für falsch und verwerflich halte; mir scheint im Gegenteil seine Ansicht eine recht zweckmässige Interpretation der Thatsachen. Auch will ich keine Lanze für das Benzol-Sechseck brechen. Was mir notwendig erschien, war die Warnung vor dem Missgriff, einen Zirkelschluss für einen vollgültigen Beweis zu nehmen. Schiff hat selbst diesen Mangel gefühlt (l. cit. pag. 306), was er dagegen anführt, beweist viel für die Zweckmässigkeit seiner Betrachtungsweise, nichts für deren Notwendigkeit.

Für den Sauerstoff gelangte Schiff nicht zu so klaren Resultaten. Der Hydroxylsauerstoff zeigte Volume von 5·5 bis 12·6. Der Carbonylsauerstoff erweist sich allerdings, wie Kopp gefunden hatte, stets grösser, als jener, aber der Unterschied zwischen beiden, wie man ihn aus den Volumen der Aldehyde und Alkohole (nach Abzug der beiden Wasserstoffatome) berechnen kann, schwankt zwischen 4·76 und 7·52. Ebenso giebt der Vergleich zwischen einem Alkohol und seiner Säure für den Unterschied von H_2 und O Werte, die von — 1·7 bis + 7·5 wachsen.

Sehr beachtenswert ist schliesslich eine Rechnung, welche Schiff anstellt, um die Volume von Säure plus Alkohol mit denen des aus beiden entstehenden Esters und Wassers zu vergleichen. Wäre das Gesetz von Kopp streng richtig, so müsste der Ester jedesmal ein um 18·73 Einheiten kleineres Volum haben ($H_2O = 18·73$), als die erstgenannte Summe beträgt. Statt dessen ändert sich der Unterschied von 24·36 bis 8·85, also fast um 3 zu 1. Die nachstehende Tabelle zeigt die dabei auftretenden Gesetzmässigkeiten des Unterschiedes zwischen dem Volum von Säure plus Alkohol und dem des entsprechenden Esters.

	Formiat	Acetat	Propionat	Butyrat	Valerat
Methyl	21·13	22·24	24·26	24·56	23·33
Äthyl	18·61	19·70	20·15	19·78	19·20

	Formiat	Acetat	Propionat	Butyrat	Valerat
Propyl	15·59	15·91	16·37	15·32	13·24
Butyl	11·89	12·32	12·81	9·93	12·83
Amyl	10·5	11·34	11·54	9·52	8·85

Wie man sieht, wird die Veränderlichkeit wesentlich durch den Alkohol bedingt, die Säure hat nur einen geringen und nicht regelmässigen Einfluss. Schiff schreibt das dem Umstande zu, dass bei der Esterbildung der Alkohol das Hydroxyl hergiebt und nicht die Säure. Dass, wie oben gezeigt wurde, die Alkohole dem Gesetze von Kopp viel schlechter folgen, als die Säuren, könnte gleichfalls auf den Einfluss des Hydroxyls zurückgeführt werden.

12. **Weitere Untersuchungen.** Die oben citierten Arbeiten von Zander, Städel und Elsässer erschienen zum Teil gleichzeitig und jedenfalls unabhängig von einander und von der Arbeit Schiffs, von dessen Resultaten ein Teil gleichzeitig auch von anderen gefunden worden ist. So hat namentlich Städel gleichfalls die enge Beziehung zwischen dem Siedepunkt und dem Molekularvolum hervorgehoben und sie an den gechlorten und gebromten Äthanen nachgewiesen. Für einen Barometerstand von 76 cm ergeben sich folgende Werte:

	Siedepunkt	Molekularvolum
{ $CH_3\cdot CHCl_2$	57°7	88·18 }
{ $CH_2Cl\cdot CH_2Cl$	84°1	85·24 }
{ $CH_3\cdot CCl_3$	74°1	107·98 }
{ $CH_2Cl\cdot CHCl_2$	113°7	102·76 }
{ $CH_2Cl\cdot CCl_3$	130°5	121·52 }
{ $CHCl_2\cdot CHCl_2$	146°8	119·23 }
$CHCl_2\cdot CCl_3$	161°7	138·15
{ $CHClBr\cdot CH_3$	82°7	96·45 }
{ $CH_2Br\cdot CH_2Cl$	107°	88·01 }

Man sieht gleichzeitig, wie weit die durch eine Klammer zusammengehaltenen metameren Verbindungen in bezug auf ihr Molekularvolum von einander abweichen, in einem Fall um 8·4 Einheiten, d. h. 10 Proz. Da es sich hier nicht um verschiedenartige Bindung der zwei Kohlenstoffatome handeln kann, weil die Verbindungen alle gesättigt sind und ausser dem Kohlenstoff nur noch einwertige Elemente darin vorkommen, so ist der Schluss unabweisbar, dass die letzteren kein konstantes Atomvolum haben, wie schon Lossen ausgesprochen hat.

13. **Zusammenstellung der experimentell bestimmten Molekularvolume.** Die nachfolgenden Tabellen enthalten eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse von Kopp, Pierre, Buff, Thorpe, Zander, Elsässer, Städel und Schiff. Die Siedetemperaturen sind so gegeben, wie die Autoren sie zu ihren Rechnungen benutzt haben, bei Kopp daher häufig etwas

abweichend von der wirklichen Beobachtung. Die Werte von Pierre, Kopp, Buff und Thorpe beziehen sich auf C = 12, O = 16, die von Zander, Elsässer, Städel und Schiff auf O = 15·96 und C = 11·97; sie sind jenen gegenüber um ¼ Proz. kleiner. Ich habe die Zahlen nicht umgerechnet, weil der Unterschied meist weniger beträgt, als die Differenzen der Beobachtungen verschiedener Autoren. Die Namen der letzteren sind durch ihre Anfangsbuchstaben bezeichnet.

Kohlenwasserstoffe.

	Siedepunkt	Molekularvolum
1. Sekundäres Pentan C_5H_{12}	31° S	117·17 S
2. Norm. Hexan C_6H_{14}	68°7 S 69° Z	139·72 S 139·8 Z
3. Diisopropyl C_6H_{14}	58° Z	136·3 Z
4. Diisobutyl C_8H_{18}	108° K 108° S 108°5 Th	184·5 K 184·49 S 184·83 Th
5. Diisoamyl $C_{10}H_{22}$	159°6 S	231·31 S
6. Amylen C_5H_{10}	33° B 36°6 S	112 B 109·95 S
7. Caprylen C_8H_{16}	123°5 S	177·22 S
8. Diamylen $C_{10}H_{20}$	156°3 S	211·25 S
9. Valerylen C_5H_8	41° B	104 B
10. Diallyl C_6H_{10}	59°1 B 59°3 Z 59°3 S	126·5 B 125·7 Z 125·82 S

Alkohole.

	Siedepunkt	Molekularvolum
11. Methylalkohol CH_4O	59° K 64°8 S	42·2 K 42·71 S
12. Äthylalkohol C_2H_6O	78° K 78°2 S	62·2 K 61·57 P 62·18 S
13. Propylalkohol C_3H_8O	97°1 S 97°4 Z	81·34 P 81·28 S 81·1 Z
14. Isopropylalkohol C_3H_8O	81°3 S 82°9 Z	81·69 S 82·5 Z
15. Butylalkohol $C_4H_{10}O$	116°8 S	101·58 S
16. Isobutylalkohol $C_4H_{10}O$	106°7 S	101·63 S
17. Amylalkohol $C_5H_{12}O$	135° K 131° S	124·4 K 122·7 P 122·74 S
18. Dimethyläthylcarbinol $C_5H_{12}O$	101°6 S	121·26 S
19. Caprylalkohol $C_8H_{18}O$	179° S	191·29 S
20. Allylalkohl C_3H_6O	96°5 B 96°6 Th 96°5 S 96°5 Z	74·4 B 74·2 Th 74·10 S 73·9 Z
21. Propylenglykol $C_3H_8O_2$	189° Z	85·2 Z
22. Trimethylenglykol $C_3H_8O_2$	214° Z	84·0 Z

Säuren.

	Siedepunkt	Molekularvolum
23. Ameisensäure CH_2O_2	99° K	41·8 K
24. Essigsäure $C_2H_4O_2$	118° K	63·5 K
25. Propionsäure $C_3H_6O_2$	137° K 140°7 Z	85·4 K 85·3 Z
26. Buttersäure $C_4H_8O_2$	156° K 162° S	106·6 K 107·7 P 107·85 S
27. Isobuttersäure $C_4H_8O_2$	153° S	108·57 S
28. Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$	175° K	130·3 K
29. Essigsäureanhydrid $C_4H_6O_3$	138° K	109·9 K

Ester und Äther.

	Siedepunkt	Molekularvolum
30. Methylformiat $C_2H_4O_2$	36° K 32°4 S 32°3 E	63·4 K 62·57 S 62·84 E
31. Äthylformiat $C_3H_6O_2$	55° K 53°5 S 54°4 E	84·9 K 84·54 S 85·14 E
32. Methylacetat $C_3H_6O_2$	55° K 55° S 57°5 E	83·7 K 83·66 S 83·77 E
33. Propylformiat $C_4H_8O_2$	83° S 81°0 E	108·73 S 106·83 E
34. Äthylacetat $C_4H_8O_2$	74° K 76° S 77°1 E	107·4 K 105·70 S 106·15 E
35. Methylpropionat $C_4H_8O_2$	79° S 79°9 E	104·24 S 104·86 E
36. Butylformiat $C_5H_{10}O_2$	99° S	130·64 P 130·74 S
37. Isobutylformiat $C_5H_{10}O_2$	97°9 E	129·95 E
38. Propylacetat $C_5H_{10}O_2$	102° S 100°8 E	108·8 P 128·56 S 128·06 E
39. Äthylpropionat $C_5H_{10}O_2$	98°8 S 98°3 E	127·83 S 127·37 E.
40. Methylbutyrat $C_5H_{10}O_2$	93° K 102° S 102°3 E	127·3 K 126·35 S 126·75 E
41. Methylisobutyrat $C_5H_{10}O_2$	92°4 S 92°3 E	126·43 S 126·54 E
42. Amylformiat $C_6H_{12}O_2$	112° K 124° S 123°3 E	150·2 K 153·21 S 150·21 E
43. Butylacetat $C_6H_{12}O_2$	113° S	152·51 S
44. Isobutylacetat $C_6H_{12}O_2$	116°3 E	150·10 E
45. Propylpropionat $C_6H_{12}O_2$	122°S 122°2 E	151·63 P 150·61 S 149·87 E
46. Äthylbutyrat $C_6H_{12}O_2$	112° K 120° S 119°9 E	149·1 K 150·3 P 150·25 S 150·37 E
47. Äthylisobutyrat $C_6H_{12}O_2$	110°1 S 110°1 E	151·7 P 150·68 S 148·86 E
48. Methylvalerat $C_6H_{12}O_2$	112° K 116° S 116°7 E	148·7 K 148·32 S 149·60 E
49. Amylacetat $C_7H_{14}O_2$	131° K 139° S	173·3 K 174·59 S
50. Isobutylpropionat $C_7H_{14}O_2$	137° S 136°8 E	173·54 S 174·23 E
51. Propylbutyrat $C_7H_{14}O_2$	144° S 142°2 E	173·85 S 173·89 E
52. Propylisobutyrat $C_7H_{14}O_2$	135° S 133°9 E	174·20 S 173·71 E
53. Äthylvalerat $C_8H_{16}O_2$	131° K 134° S 134°3 E	173·5 K 172·99 S 173·44 E
54. Amylpropionat $C_8H_{16}O_2$	161° S 160°2 E	196·95 S 195·04 E
55. Isobutylbutyrat $C_8H_{16}O_2$	158° S 156°9 E	197·66 S 200·53 E
56. Isobutylisobutyrat $C_8H_{16}O_2$	149° S 146°6 E	198·20 S 196·01 E
57. Propylvalerat $C_8H_{16}O_2$	156° S 155°9 E	196·82 S 197·47 E
58. Amylbutyrat $C_9H_{18}O_2$	178°6 E	221·52 E
59. Amylisobutyrat $C_9H_{18}O_2$	168°8 E	223·04 E
60. Isobutylvalerat $C_9H_{18}O_2$	168°7 E	223·40 E
61. Amylvalerat $C_{10}H_{20}O_2$	188° K	244·1 K
62. Äthylcarbonat $C_5H_{10}O_3$	126° K	138·8 K
63. Methyloxalat $C_4H_6O_4$	162° K	116·3 K
64. Äthyloxalat $C_6H_{10}O_4$	186° K	166·8 K
65. Äthylsuccinat $C_8H_{14}O_4$	217° K	209·0 K
66. Allylacetat $C_5H_8O_2$	104° S	121·37 S
67. Äther $C_4H_{10}O$	34° K 34°6 S	106·1 K 106·24 S
68. Propyläther $C_6H_{14}O$	90°7 Z	150·9 Z

	Siedepunkt	Molekularvolum
69. Isopropyläther $C_6H_{14}O$	68°5 Z	151·2 Z
70. Allyläther $C_6H_{10}O$	94°3 Z	135·5 Z

Aldehyde, Ketone und dgl.

	Siedepunkt	Molekularvolum
71. Acetaldehyd C_2H_4O	21° K	56·9 K
72. Valeraldehyd $C_5H_{10}O$	101° K	119·9 K
73. Paraldehyd $C_6H_{12}O_3$	124°4 S	150·74 S
74. Aceton C_3H_6O	56° K 56°5 Th 56°3 Z 56°0 S	77·3 K 76·78 Th 77·2 Z 77·08 S
75. Methylhexylketon $C_8H_{16}O$	178°5 S	186·64 S
76. Furfurol $C_5H_4O_2$	160°6 S	95·53 S
77. Dimethylacetal $C_4H_{10}O_2$	63° S	110·81 S
78. Diäthylacetal $C_6H_{14}O_2$	103°2 S	159·90 S

Aromatische Verbindungen.

	Siedepunkt	Molekularvolum
79. Benzol C_6H_6	80° K 80°1 S	95·94 K 95·94 S
80. Toluol C_7H_8	109°2 S	117·97 S
81. m-Xylol C_8H_{10}	139°2 S	139·68 S
82. o-Xylol C_8H_{10}	141°4 S	139·91 S
83. Äthylbenzol C_8H_{10}	135°9 S	138·94 S
84. Propylbenzol C_9H_{12}	158°5 S	161·82 S
85. p-Äthyltoluol C_9H_{12}	162°1 S	161·94 S
86. Mesitylen C_9H_{12}	164°5 S	162·41 S
87. Cymol $C_{10}H_{14}$	175° K 175°5 S	184·46 S
88. Styrol C_8H_8	144° S	130·91 (ungef.) S
89. Terpentinöl $C_{10}H_{16}$	156°1 S	182·84 S
90. Carven $C_{10}H_{16}$	176°5 S	190·30 S
91. Naphtalin $C_{10}H_8$	218° K	149·2 K
92. Phenol C_6H_6O	194° K	103·6 K
93. Benzylalkohol C_7H_8O	213° K	123·7 K
94. Benzoesäure $C_7H_6O_2$	253° K	126·9 K
95. Benzaldehyd C_7H_6O	179° K	118·4 K
96. Methylbenzoat $C_8H_8O_2$	190° K	150·3 K
97. Äthylbenzoat $C_9H_{10}O_2$	209° K	174·2 K
98. Amylbenzoat $C_{12}H_{16}O_2$	266° K	247·7 K
99. Äthylcinnamat $C_{11}H_{12}O_2$	260° K	211·3 K
100. Methylsalicylat $C_8H_8O_3$	223° K	157·0 K
101. Anisol C_7H_8O	155° S	125·18 S
102. Phenetol $C_8H_{10}O$	172° S	148·50 S

Chlor-, Brom- und Jodverbindungen.

	Siedepunkt	Molekularvolum
103. Methylenchlorid CH_2Cl_2	41°6 Th	65·12 Th
104. Chloroform $CHCl_3$	63°5 P 61°2 Th 60°9 S	85·1 P 84·53 Th 84·56 S
105. Tetrachlormethan CCl_4	78°1 P 76°7 Th 75°7 S	104·3 P 103·68 Th 103·66 S
106. Äthylchlorid C_2H_5Cl	11° P	71·2 P

	Siedepunkt	Molekularvolum
107. Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$	85° P 83°5 Th 83°3 S 84°1 St	85·45 P 85·84 Th 85·24 S 85·24 St
108. Äthylidenchlorid $C_2H_4Cl_2$	59°9 Th 56°9 S 57°7 St	88·96 Th 88·56 S 88·18 St
109. Monodichloräthan $C_2H_3Cl_3$	115° T 114° S 113°7 St	115·4 P 102·79 S 102·76 St
110. Trichloräthan $C_2H_3Cl_3$	75° P 74°1 St	105·6 P 107·98 St
111. Monotrichloräthan $C_2H_2Cl_4$	137° P 1305° St	121·4 P 121·52 St
112. Didichloräthan $C_2H_2Cl_4$	146°8 St	119·23 St.
113. Pentachloräthan C_2HCl_5	154° P 161°7 St	143·0 P 138·15 St
114. Perchloräthylen C_2Cl_4	124° P 121° S	115·4 P 114·21 S
115. Propylchlorid C_3H_7Cl	46° S 46°5 Z	91·35 P 91·43 S 91·4 Z
116. Isopropylchlorid C_3H_7Cl	36°5 Z	93·6 Z
117. Allylchlorid C_3H_5Cl	45° S 46° Z	84·22 S 84·7 Z
118. Epichlorhydrin C_3H_5OCl	116°6 Th 115°9 S	87·29 Th 87·11 S
119. Butylenchlorid $C_4H_8Cl_2$	123° K	129·5 K
120. Amylchlorid $C_5H_{11}Cl$	101° K 102° P	137·0 K 135·4 P
121. Acetylchlorid C_2H_3OCl	55° K 50°7 Th	75·2 K 74·05 Th
122. Trichloracetylchlorid C_2Cl_4O	118°0 Th	125·51 Th
123. Chloral C_2HCl_3O	99° K	108·9 K
124. Äthylchloracetat $C_4H_7ClO_2$	145° S	123·09 S
125. Äthyldichloracetat $C_4H_6Cl_2O_2$	157°7 S	143·44 S
126. Äthyltrichloracetat $C_4H_5Cl_3O_2$	167° S	163·85 S
127. Chlorbenzol C_6H_7Cl	132° S	114·28 S
128. Chlortotuol C_7H_7Cl	160° S	134·91 S
129. Benzylchlorid C_7H_7Cl	175° S	133·47 S
130. Benzoylchlorid C_7H_5ClO	198° K	137·8 K
131. Brom Br_2	63° P 59°3 P	56·8 P 53·48 Th
132. Methylbromid CH_3Br	13° P	58·2 P
133. Bromoform $CHBr_3$	151°2 Th	103·53 Th
134. Trichlorbrommethan CCl_3Br	104°1 Th	108·43 Th
135. Bromäthyl C_2H_5Br	40°7 P	78·4 P
136. Chlorbromäthan C_2H_4ClBr	109° St	88·01 St
137. Äthylenbromid $C_2H_4Br_2$	133° P 131°5 Th	97·5 P 97·08 Th
138. Propylbromid C_3H_7Br	71° Z	97·2 Z
139. Isopropylbromid C_3H_7Br	60° Z	99·2 Z
140. Propylenbromid $C_3H_6Br_2$	141°7 Z	118·4 Z
141. Trimethylenbromid $C_3H_6Br_2$	165° Z	117·1 Z
142. Amylbromid $C_5H_{11}Br$	119° P	149·2 P
143. Chlorjod JCl	101°3 Th	Th 56·18
144. Methyljodid CH_3J	40° P	68·3 P
145. Äthyljodid C_2H_5J	70° E	86·1 P
146. Propyljodid C_3H_7J	102°5 Z	106·9 Z
147. Isopropyljodid C_3H_7J	93° B 89° Z	108·4 B 108·4 Z
148. Allyljodid C_3H_5J	103° Z	100·9 Z
149. Amyljodid $C_5H_{11}J$	148° K	158·8 K

Stickstoffverbindungen.

	Siedepunkt	Molekularvolum
150. Tripropylamin $C_9H_{21}N$	156°5 Z	222·1 Z
151. Triallylamin $C_9H_{15}N$	156° Z	200·3 Z
152. Anilin C_6H_7N	184° K 183°7 Th	106·4 K 106·37 Th
153. Picolin C_6H_7N	133°5 Th	111·50 Th
154. Diallylanilin $C_{12}H_{15}N$	244° Z	225·2 Z
155. Dipropylanilin $C_{12}H_{19}N$	245°4 Z	243·1 Z
156. Diisopropylanilin $C_{12}H_{19}N$	221° Z	235·4 Z
157. Cyanmethyl CH_3CN	74° K	54·3 K
158. Cyanäthyl C_2H_5CN	97°1 Th	78·35 Th
159. Cyanphenyl C_6H_5CN	191° K	121·6 K
160. Stickstofftetroxyd N_2O_4	21°6 Th	63·95 Th
161. Äthylnitrat $C_2H_5NO_3$	86° K	90·1 K
162. Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$	218° K	124·9 K

Schwefelverbindungen.

	Siedepunkt	Molekularvolum
163. Schwefeldioxyd SO_2	—8° P	43·9 P
164. Schwefeltrioxyd SO_3	47° B	44·1 B
165. Schwefelchlorür S_2Cl_2	138°1 Th	90·28 Th
166. Chlorsulfonsäure SO_3HCl	155°3 Th	75·05 Th
167. Sulfurylchlorid SO_2Cl_2	70°0 Th	86·29 Th
168. Pyrosulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$	139°6 Th	133·55 Th
169. Schwefelkohlenstoff CS_2	47° P 46°0 Th 46° B	62·2 P 62·11 Th 62 B
170. Äthylsulfid $C_4H_{10}S$	91° P	121·5 P
171. Methyldisulfid $C_2H_6S_2$	114° P	100·7 P
172. Amylmercaptan $C_5H_{12}S$	120° K	140·1 K
173. Äthylsulfit $C_4H_{10}SO_3$	160° K	148·8 P
174. Rhodanmethyl CH_3SCN	133° P	78·2 P
175. Senföl C_3H_5NSC	148° K	113·9 K

Anderweitige Verbindungen.

	Siedepunkt	Molekularvolum
176. Wasser H_2O	100°	18·8 K 18·73 S
177. Phosphorchlorür PCl_3	78° P 76°0 Th 76° B	93·9 P 93·34 Th 93·4 B
178. Phosphorbromür PBr_3	172°9 Th	108·28 Th
179. Phosphoroxychlorid $POCl_3$	107°23 Th 110° B	101·37 Th 101·8 B
180. Phosphorsulfochlorid $PSCl_3$	125°12 Th	116·11 Th
181. Phosphorylbromchlorid $POCl_2Br$	137°6 Th	107·38 Th
182. Äthylphosphorchlorür $PCl_2C_2H_5$	117°5 Th	128·61 Th
183. Phosphenylchlorür $PCl_2C_6H_5$	224°6 Th	161·68 Th
184. Vanadylchlorid $VOCl_3$	127°2 Th	106·25 Th
185. Arsenchlorür $AsCl_3$	133° P 130°2 Th	94·8 P 94·27 Th
186. Arsenfluorür $AsFl_3$	60°4 Th	53·84 Th
187. Antimonchlorür $SbCl_3$	223° P	100·7 P
188. Antimonbromür $SbBr_3$	275° P	116·8 P

	Siedepunkt	Molekularvolum
189. Chlorsilicium $SiCl_4$	59° P 57°6 Th	122·1 P 120·81 Th
190. Bromsilicium $SiBr_4$	153° P	144·3 P
191. Chlortitan $TiCl_4$	136° P 136°4 Th	126·0 P 124·47 Th
192. Chlorzinn $SnCl_4$	115° P 113°9 Th	131·4 P 131·07 Th
193. Chromylchlorid CrO_2Cl_2	115°9 Th	88·21 Th

14. **Theorien von G. Tschermak und H. Schröder.** Neben der in den vorhergegangenen Paragraphen dargelegten Betrachtungsweise lässt sich seit den ersten Zeiten stöchiometrischer Forschungen über die Molekularvolume flüssiger Verbindungen eine Idee verfolgen, die von H. Schröder zuerst angedeutet, von Kopp bei seinen ersten Arbeiten entwickelt und späterhin geprüft und erörtert wurde. Es ist die Frage, ob die Atomvolume der Elemente unter einander in einfachen Beziehungen stehen. Sowohl die früher von Kopp angenommenen Werte, wie die späteren, aus den eigenen Bestimmungen abgeleiteten deuten darauf hin, dass die Atomvolume annähernd als Multipla derselben Einheit aufgefasst werden können; Kopp hat aber gleichzeitig darauf hingewiesen, was dieser Betrachtungsweise im Wege steht.

Einen Versuch, diesen Schwierigkeiten zu begegnen, enthält die Arbeit von G. Tschermak über das Volumgesetz flüssiger chemischer Verbindungen.[1]) Der Autor nimmt geradezu an, dass das Molekularvolum der Anzahl der Atome in der Molekel proportional sei. Die Atome müssen freilich zu diesem Zweck in besonderer Weise gezählt werden; setzt man $H = 1$, so sind im Sauerstoff ($O = 16$) und Kohlenstoff ($C = 12$) je zwei, im Schwefel ($S = 32$) vier, im Chlor 4·5 Atome u. s. w. Tschermak schliesst hieraus kurzweg, dass die genannten Elemente zusammengesetzt seien.

Die Einheit des Elementarvolums bestimmt der Autor aus dem Molekularvolum des Wassers zu 4·5, und er bestimmt ferner die möglichen Schwankungen desselben infolge der Versuchsfehler zu 3·98 bis 5·84. Dass die Beobachtungen solchen Bedingungen entsprechen, ist nicht überraschend.

Die Frage nach den entsprechenden Temperaturen wird im Gegensatz zu Kopp dahin entschieden, dass nicht die Siede-, sondern die Erstarrungstemperaturen vergleichbar seien. Freilich sieht sich der Autor genötigt, statt der wirklich beobachteten Schmelztemperaturen ideale einzuführen, welche von den ersteren häufig um 40°—50° abweichen. Gegen Kopps Annahme wird ein Beweis entwickelt, welcher auf einem Missverständnis beruht.

---

[1]) L. A. 112, 129. 1859 und ib. 114, 25. 1860, aus den Sitzungsber. der Wien. Ak. Bd. 35, 36 und 39.

Als besonderen Vorzug seiner Betrachtungsweise hebt Tschermak hervor, dass dieselbe auf die chemische Konstitution keine Rücksicht nimmt.

Mit viel besserem Erfolg hat H. Schröder sich bemüht, die Idee des gemeinsamen Volumenmasses mit den Thatsachen in Uebereinstimmung zu setzen. Wie oben erwähnt, reichen die ersten Anläufe dazu in die vierziger Jahre zurück. Ich kann mir die Darstellung der mannigfachen Wandlungen des Gedankens nicht zur Aufgabe machen und lege gleich die letzte Form dar, welche Schröder gefunden hat und welcher in der That beträchtliche Vorzüge zugestanden werden müssen.

Schröder giebt die von den früheren Autoren stillschweigend oder ausdrücklich vorausgesetzte Unveränderlichkeit der Volume der Elementaratome auf; er betrachtet dieselben im Gegenteil als zwischen gewissen Grenzen veränderlich und von der Natur der chemischen Verbindung, welche sie bilden, abhängig. Dagegen nimmt er an, dass alle Elementaratome einer Verbinduung gleiche oder multiple Raumanteile inne haben. Jedes Molekularvolum ist also nach Schröder ein Multiplum einer bestimmten, zwischen 6·7 und 7·4 liegenden Raumeinheit mit einem ganzzahligen Faktor, der von der Zahl und Natur sowie der Verbindungsweise der Atome abhängt.

Schröder hat die Ergebnisse seiner Betrachtungsweise in zwei längeren Abhandlungen[1]) sowie in einigen kleineren Notizen[2]) niedergelegt. Der Gedankengang ist wesentlich folgender.

Die Molekularvolume von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure nehmen um etwa 22 Einheiten für je CH_2 zu; ebenso die Alkohole, deren Zunahme etwas kleiner ist, etwa 20 Einheiten. Das Volum der Ameisensäure ist 41·8, also $2 \times 20{\cdot}9$, das des Methylalkohols 42·7, also $2 \times 21{\cdot}4$. Daraus folgt, dass in der Ameisensäure CH_2O_2 dem O_2 derselbe Raum zukommt, welchen CH_2 einnimmt, und in dem Methylalkohol CH_4O dem H_2O derselbe, wie dem CH_2. Ebenso hat Äthylalkohol C_2H_6O $62{\cdot}2 = 3 \times 20{\cdot}7$. Man kann wiederum annehmen, dass den $2 \times CH_2$ $2 \times 20{\cdot}7$ Raumeinheiten zukommen, dem H_2O 20·7. Essigsäure hat $63{\cdot}5 = 3 \times 21{\cdot}2$; für 2 CH_2 entfallen davon $2 \times 21{\cdot}2$, für O_2 wiederum 21·2. Das Volum des Acetaldehyds ist 56·9, um 6·6 kleiner als das der Essigsäure; wird also OH durch H ersetzt, so sinkt das Volum um 6·6 Einheiten. Nimmt man diesen Wert, oder rund 7·0 als Volum des Wasserstoffs an, so folgt, da $H_2O = 21{\cdot}4$ gefunden war, dass Wasserstoff und Sauerstoff im Hydroxyl je eine Raumeinheit oder Stere einnehmen. Aus $CH_2 = 21$ folgt weiter,

[1]) Wied. 11, 997. 1880 und ib. 14, 656. 1881.

[2]) Berl. Ber. 13, 1560 u. ff.

dass auch dem Kohlenstoff eine Stere zukommt. Aus dem Volum der Ameisensäure, welches 6 Steren beträgt, folgt nach Abzug von 3 Steren für CH_2 und einer Stere für den Hydroxylsauerstoff, dass der Carbonylsauerstoff zwei Steren einnimmt.

Die Zahl der Raumeinheiten oder Steren der gesättigten Verbindungen von C, H und O beträgt so viel als die Zahl der Atome, vermehrt um so viel Einheiten, als Atome Carbonylsauerstoff vorhanden sind.

Berechnet man nach dieser Regel die Stere oder Raumeinheit der gesättigten Verbindungen, so findet man dieselbe innerhalb geringer Grenzen schwankend und zwar meist in gesetzmässiger Weise mit steigendem Molekulargewicht zunehmend. Meist bewegt sich der Wert zwischen 6·9 und 7·2. Ich setze einige dieser Werte, die ich aus den vorstehenden Tabellen der Reihe nach berechnet habe, hierher.[1])

Kohlenwasserstoffe: 6·89, 6·99, 6·82, 7·11, 7·23.
Alkohole: 7·12, 6·91, 6·77, 6·88, 6·78, 6·78, 6·81, 6·74, 7·09.
Säuren: 6·97, 7·06, 7·11, 7·19, 7·24, 7·24; — 6·85.
Ester:[2]) 7·04, 7·08, 7·05, 7·14, 7·26, 7·43, 7·45, 7·47.
Aldehyde: 7·11, 7·05, 7·18,[3]) 7·01, 7·18, —, 6·93, 7·27.

Bei den Kohlenwasserstoffen, den Säuren und Estern nimmt die Stere mit wachsendem Molekulargewicht bei den normalen Verbindungen regelmässig zu; bei den Alkoholen nimmt sie bis zum dritten Gliede ab, um von da wieder zuzunehmen. Die sekundären und tertiären Verbindungen weichen von den normalen ab; meist haben sie kleinere Steren, in einzelnen Fällen (Isobuttersäure) grössere.

Diese unzweifelhaft vorhandenen Regelmässigkeiten machen die Auffassungsweise Schröders sehr plausibel. In der That scheint es rationeller, die vorhandenen Abweichungen von der einfachsten Gesetzmässigkeit, wie die kleine Verschiedenheit in den Molekularvolumen isomerer Körper u. dgl. von vornherein in die Theorie aufzunehmen und ihre Beziehung zu anderen Eigentümlichkeiten festzustellen, als ihr Vorhandensein unberücksichtigt zu lassen.

Es ist lehrreich, die Unterschiede der Wege zu beachten, welche Kopp und Schröder gegangen sind. Kopp schloss aus den annähernd gleichen Volumen der Alkohole und zugehörigen Säuren, dass H_2 und O, durch welche beide sich unterscheiden, volumäquivalent sind; aus der

---

[1]) Ich vermeide absichtlich, die Beispiele Schröders zu benutzen, um möglichst die Thatsachen allein sprechen zu lassen. [2]) Jeder fünfte Ester aus der Tabelle. [3]) Paraldehyd nach der Formel von Erlenmeyer.



Gleichvolumigkeit von Benzyl- und Amylverbindungen schloss er, dass C_2 und H_4 sich ohne Volumänderung ersetzen. Dadurch wurde er veranlasst, dem Wasserstoff nur ein halb so grosses Volum zu geben, als dem Sauerstoff und Kohlenstoff. Schröder stellte die Volumäquivalenz von CH_2, HOH und O′.O fest, und schloss aus der Volumdifferenz zwischen Alkohol und Aldehyd, dass der Hydroxylsauerstoff dasselbe Volum habe, wie der Wasserstoff, und weiter, dass Kohlenstoff das gleiche, Carbonylsauerstoff das doppelte Volum habe. Während also bei Kopp annähernd $H_2 = C = O$ gesetzt wird, setzt Schröder $H = C = O$.

Es bleibt noch übrig, zu besprechen, wie Schröder die ungesättigten und die aromatischen Verbindungen auffasst. Bei ersteren ist, wie aus dem früher gesagten hervorgeht, das Molekularvolum ein auffallend grosses. Schröder nimmt an, dass eine sog. Doppelbindung die Volumvermehrung um eine Raumeinheit, eine Stere, bedingt. Die obige Regel wäre somit dahin zu erweitern, dass auch für jede Doppelbindung des Kohlenstoffs eine Stere hinzuzufügen ist. Wir prüfen den Satz wiederum an den Zahlen der Tabellen.

Kohlenwasserstoffe: No. 6 = 6·87, 7 = 7·09, 8 = 6·93, 10 = 6·99.
Alkohole: No. 20 = 6·72.
Ester und Äther: No. 66 = 7·14, 70 = 7·13.

Die Steren bewegen sich wiederum innerhalb der gewohnten Grenzen.

Was die aromatischen Verbindungen betrifft, so geht aus den gleichen Volumen der Benzoyl- und Amylverbindungen, auf die schon Kopp hinwies, sowie aus der entsprechenden Beziehung zwischen den Isobutyl- und den Phenylverbindungen hervor, dass C_6H_5 ebensoviel Steren hat, wie C_4H_9, nämlich 13; davon entfallen fünf auf den Wasserstoff, so dass dem Kohlenstoffkomplex C_6 acht Steren Raumerfüllung zuzuschreiben sind. Den Schluss zu gunsten der Ladenburgschen Prismenformel des Benzols, welchen Schröder aus dieser Erkenntnis zieht, kann man dahingestellt sein lassen.

Die Prüfung an dem vorhandenen Zahlenmaterial giebt folgende Steren:

No. 79 = 6·85, 80 = 6·94, 81 = 6·98, 82 = 7·00, 83 = 6·95, 84 = 7·04, 85 = 7·04, 86 = 7·06, 87 = 6.84, 92 = 6·91, 93 = 6·87, 94 = 7·05, 95 = 6·96, 96 = 7·16, 97 = 7·26, 98 = 7·50, 99 = 7·38, 100 = 7·14, 101 = 6·96, 102 = 7·07.

Auch hier bestätigen die von Schröder aufgestellten Sätze sich vollauf; die Stere bewegt sich innerhalb der gewohnten Grenzen, ist verhältnismässig klein für die Kohlenwasserstoffe (6·8—7·0), grösser für die Alkohole und am grössten für die Ester (7·2—7·5).

Fasst man die Gesamtheit dieser äussert einfachen und durchsichtigen Beziehungen ins Auge, so muss der Betrachtungsweise Schröders der entschiedenste Vorzug vor allen bisher vorgeschlagenen Arten, die Volumkonstitution der flüssigen Verbindungen aufzufassen, zugestanden werden. Schröder hat sich eine ungewöhnlich lange Zeit — seit 1843 — mit diesen und ähnlichen Problemen beschäftigt und sie auf die verschiedenartigste Weise zu lösen versucht; diese Bestrebungen sind jetzt durch ein Ergebnis gelohnt, das, wenn es auch nicht eine vollständige Lösung des Problems zu nennen ist, derselben jedenfalls näher kommt, als irgend ein anderer Versuch nach dieser Richtung.

Die Verbindungen, welche andere Elemente ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, hat Schröder zu bearbeiten sich vorbehalten. Der Versuch, in den Chlorverbindungen das Chlor mit einer ganzen Anzahl Steren zu berechnen, stösst, wie ich mich überzeugt habe, auf Schwierigkeiten, deren Hebung dem Autor zu überlassen ist. Brom mit 4, Jod mit 5 Steren ergiebt dagegen gute Uebereinstimmung.

15. **Die vergleichbaren Zustände.** Zum Schlusse dieses Kapitels will ich nochmals auf die Frage eingehen, welche von fundamentaler Bedeutung für die Angelegenheit der Volumkonstitution der flüssigen Verbindungen ist: Welche Zustände der Flüssigkeiten sind vergleichbar? Die Zusammenstellungen bei gleichen Temperaturen sind von allen Autoren aufgegeben worden. Der Vorschlag Tschermaks, die Schmelzpunkte als vergleichbare Temperaturen anzusehen, scheitert bei vielen Verbindungen an der praktischen Unmöglichkeit, sie wegen ihrer niedrigen Lage festzustellen; eingehend ist er daher noch nicht geprüft worden. Am meisten Anklang hat Kopps Betrachtungsweise bei den Temperaturen gleicher Dampfspannung, den Siedepunkten, gefunden, und die neueren Autoren haben meist ohne weitere Diskussion die Vergleichbarkeit dieser Zustände als feststehend angenommen.

Bei der Umschau nach allgemeinen Anhaltspunkten lässt sich nur einer ermitteln. Es ist die von van der Waals gegebene allgemeine Zustandsgleichung (vgl. S. 306), aus welcher hervorgeht, dass die Volume vergleichbar sind, bei welchen Druck und Temperatur gleiche Bruchteile ihrer kritischen Werte sind; misst man nach diesen Einheiten, so fällt, wie hier nochmals hervorgehoben werden mag, alles was von der besonderen Natur der fraglichen Flüssigkeit abhängt, aus der Formel heraus, und diese giebt für alle Flüssigkeiten gleiche Werte.

Man müsste also, um die Molekularvolume vergleichen zu können, den kritischen Druck und die kritische Temperatur der fraglichen Flüssigkeiten kennen. Die experimentellen Methoden, ersteren zu bestimmen,

lassen noch sehr viel zu wünschen übrig, die kritischen Temperaturen dagegen kann man ohne erhebliche Schwierigkeit ermitteln. Es würde nun schon einen wesentlichen Fortschritt bedeuten, wenn von den auf ihr Molekularvolum untersuchten Flüssigkeiten nur die kritischen Temperaturen festgestellt würden; da nämlich die Kompressibilität der Flüssigkeiten sehr gering ist, wären die Volume, welche bei gleichen Bruchteilen der absoluten Temperatur und konstantem Druck bestimmt sind, nur um weniger als $\frac{1}{1000}$ von denen verschieden, welche unter gleichen Bruchteilen des absoluten Druckes stattfinden und absolut vergleichbar sind.

Leider ist das vorhandene Material äusserst geringfügig; indessen lassen sich doch einige Einblicke gewinnen. Nach Pawlewski sind die kritischen Temperaturen metamerer Ester nicht mehr von einander verschieden, als ihre Siedetemperaturen bei Atmosphärendruck; somit sind letztere relativ grössere Bruchteile der kritischen Temperaturen, wenn sie höher liegen, und umgekehrt relativ kleinere, wenn sie niedriger liegen. Die Siedetemperatur des Propylformiats, bei Atmosphärendruck 85°, beträgt 0·663 der kritischen Temperatur 267°, denn auf absolute Zählung bezogen sind jene Temperaturen $273 + 85 = 358$ und $273 + 267 = 540$, der Bruchteil daher $\frac{358}{540} = 0{\cdot}663$. Andererseits haben wir für Äthylacetat 75° und 256°5, woraus sich der Bruchteil 0·657 ergiebt. Es muss also das niedriger siedende Äthylacetat bei einer höheren Temperatur beobachtet werden, als bei seinem Siedepunkte, wenn man es mit dem Propylformiat bei seinem Siedepunkte vergleichen will, oder umgekehrt. Nun ist aber oben mehrfach hervorgehoben worden, dass die metameren Ester mit höherem Siedepunkte etwas grössere Volume zeigen, als die mit niederem; würde man die Beobachtungen daher bei übereinstimmenden Temperaturen anstellen, so würden die Unterschiede kleiner werden oder verschwinden.

Noch eklatanter zeigt sich der Einfluss dieser Reduktion beim Wasser. Nach der vorhin als zweckmässig gerühmten Betrachtungsweise Schröders kämen dem Wasser, dessen Molekularvolum 18·73 ist, 3 Steren zu, deren Wert 6·24 beträgt. Die Zahl steht ohne jede Analogie da, weil die kleinsten beobachteten Steren nicht unter 6·7 heruntergehen. Nun ist aber die kritische Temperatur des Wassers nach van der Waals annähernd 390° C, sein Siedepunkt 100°, oder 373 in absoluter Zählung, ist 0·562 der absoluten kritischen Temperatur. Für Äthylalkohol sind die Temperaturen 234° und 78°, der Bruch daher 0·692, also viel grösser. Will man Wasser und Alkohol vergleichen, so muss man ersteres nicht bei 100° C, sondern bei einer Temperatur in betracht ziehen, die 0·692 seiner

absoluten kritischen Temperatur ist. Das ist 186°, und hier ist das Volum des Wassers nach Hirn 1·135mal grösser, als bei 4° C. Das Molekularvolum wächst dadurch auf 20·4, und die Stere wird 6·8, d. h. erreicht gerade die untere Grenze, was für eine Flüssigkeit von so kleinem Molekulargewicht den Analogien vollkommen entspricht.

Diese wenigen Andeutungen zeigen, dass allerdings von der Einführung der vergleichbaren Temperaturen in der Untersuchung der Molekularvolume der Flüssigkeiten ein sehr beträchtlicher Fortschritt zu erwarten steht. Ein Feld liegt hier reif zur Ernte; mögen die Forscher, welche den einen Teil der Arbeit gethan haben, den anderen Teil nicht versäumen.

16. **Die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten.** Auf Grundlage der Theorie der vergleichbaren Zustände soll schliesslich ein Gegenstand behandelt werden, der in allgemeiner Form noch nicht zur Sprache gekommen ist, die Beziehung zwischen der Temperatur und dem Volum der Flüssigkeiten. Die Versuche, eine rationelle Formel dafür aufzustellen, sind nicht sehr zahlreich; sie stimmen dahin überein, dass der Logarithmus des Volums einer einfachen Temperaturfunktion proportional gesetzt wird; meist geben sie in der That die Wärmeausdehnung sehr gut wieder. Bemerkenswert ist besonders das Verhalten des Quecksilbers, das bis nahe zum Siedepunkt der einfachen Formel $V_t = V_0 \cdot e^{\alpha t}$, oder $\lg V_t = A + \alpha t$, wo $A = \lg V_0$, folgt, wie Bosscha gezeigt hat.[1]) Indessen erstrecken sich diese Versuche nur über relativ kleine Gebiete. Avenarius hat gezeigt,[2]) dass eine Formel von der Gestalt $V_t = a + b \log(\vartheta - t)$,[3]) wo ϑ wie immer die kritische Temperatur vorstellt, den Beobachtungen am Äther zwischen 0° und der kritischen Temperatur, bei welcher das Volum nahezu verdoppelt ist, gut entspricht, und zwar sowohl bei konstantem Druck, wie auch beim veränderlichen Druck des eigenen Dampfes.

Van der Waals hat nicht die Frage nach einem allgemeinen Ausdruck für die Ausdehnung der Flüssigkeit behandelt. Die allgemeine Zustandsgleichung, welche dazu zunächst in Anspruch zu nehmen wäre, verliert ihre Berechtigung, wenn das Flüssigkeitsvolum unter das Achtfache des eigentlichen Molekularvolums gekommen ist, und das ist bei

---

[1]) Pogg. Erg. 5, 276. 1871. [2]) Bull. Ak. Petersb. 24, 525. 1878.

[3]) Er leitet sie aus der Überlegung ab, dass bei der kritischen Temperatur, wo die Flüssigkeit vollständig verdampft, $\frac{dt}{dv} = 0$ sein müsse; der Forderung entspricht $\frac{dt}{dv} = \mu(\vartheta - t)$, woraus durch Integration der obige Ausdruck folgt. Derselbe ist schon von Waterstone vorgeschlagen worden.



den Flüssigkeiten unter gewöhnlichen Umständen unzweifelhaft der Fall. Wohl aber lässt sich die Theorie der übereinstimmenden Zustände für den Vergleich anwenden. Nach derselben müssen sich alle Flüssigkeiten zwischen zwei übereinstimmenden Zuständen um gleichviel ausdehnen. Van der Waals hat die Rechnung so geführt, dass er die empirischen Formeln, welche Pierre und Kopp für die Ausdehnung verschiedener Flüssigkeiten aufstellen, so umrechnete, dass statt der Celsiusgrade Temperaturintervalle eingeführt wurden, die den absoluten kritischen Temperaturen proportional waren. Als Einheit der Volume musste gleichfalls das Volum bei einem bestimmten Bruchteil der kritischen Temperatur gewählt werden; der Autor benutzte 0·590, welcher für Äther bei 0° C eintritt, ebenso diente als Einheit der reduzierten Temperatur die des Äthers.[1]) Unter diesen Bedingungen mussten alle anderen Stoffe Ausdehnungsformeln geben, welche unter sich und mit der für Äther in gewöhnlichen Einheiten geltenden übereinstimmen. Die Resultate der Rechnung sind (die Koeffizienten sind durch 10000000 zu dividieren):

Schwefelkohlenstoff	$1 + 15600\,t + 55\,t^2 + 0{\cdot}29\,t^3$
Chloräthyl	$1 + 15360\,t + 25\,t^2 + 0{\cdot}15\,t^3$
Chloroform	$1 + 15340\,t + 32\,t^2 + 0{\cdot}25\,t^3$
Methylformiat	$1 + 15470\,t + 38\,t^2 + 0{\cdot}08\,t^3$
Methylacetat	$1 + 15140\,t + 17\,t^2 + 0{\cdot}05\,t^3$
Äthylacetat	$1 + 15300\,t + 37\,t^2 + 0{\cdot}02\,t^3$

Die Uebereinstimmung der Koeffizienten von t, die hier hauptsächlich in betracht kommen, ist vortrefflich zu nennen; die Werte weichen nicht viel mehr von einander ab, als die verschiedenen Bestimmungen desselben Forschers an gleichem Material.

Eine Reihe weiterer Verifikationen dieses Ergebnisses muss im Original nachgesehen werden. Auch diese Beziehungen sind geeignet, den Besitzern der Präparate, an denen die Ausdehnung bestimmt worden ist, die Ermittelung von deren kritischen Temperaturen nahe zu legen; letztere sind, wie man sieht, der Schlüssel zu einer ganzen Reihe von gesetzmässigen Beziehungen, zu denen bisher das Material latent gelegen hat.

Viertes Kapitel. Lösungen.

1. **Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten.** Im allgemeinen lässt sich behaupten, dass jede Flüssigkeit im stande ist, jedes Gas aufzunehmen

[1]) a. a. O. S. 153.

und sich mit demselben zu einer homogenen Flüssigkeit oder Lösung zu vereinigen. Doch ist diese Fähigkeit ausserordentlich verschieden und von der Natur der beiden Stoffe in mannigfachster Weise abhängig.

Vor allem sollen zwei Gruppen solcher Gaslösungen unterschieden werden. Zu der ersten, den eigentlichen Lösungen, gehören solche, welche bei Verminderung des Druckes oder Erhöhung der Temperatur sich vollständig von dem aufgenommenen Gase befreien lassen, zu der zweiten solche, bei denen das nicht der Fall ist. Im zweiten Falle, wie z. B. bei der Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser, haben wir genügenden Grund, das Vorhandensein einer chemischen Verbindung anzunehmen; zur Betrachtung sollen in diesem Kapitel zunächst die Lösungen der ersten Gruppe gelangen.

Für solche gilt ein Gesetz, welches von Henry[1]) aufgestellt und von Bunsen[2]) genau verifiziert worden ist: die von einer gegebenen Flüssigkeitsmenge absorbierte oder gelöste Gasmenge ist proportional dem Druck des Gases. Da andererseits die Volume der Gase umgekehrt proportional dem Drucke sind, so lässt sich dies Ergebnis auch so ausdrücken: eine gegebene Flüssigkeitsmenge absorbiert bei jedem Drucke das gleiche Volum des Gases. Auf die Mengenverhältnisse von Gas und Flüssigkeit kommt es hierbei gar nicht an, so lange die Gasmenge nicht so gering wird, dass sie weniger beträgt, als die Flüssigkeit unter den gegebenen Umständen aufnehmen kann. Der letztere Fall kann indessen niemals eintreten, wenn Gas und Flüssigkeit zusammen einen unveränderlichen Raum erfüllen; dann nimmt infolge der Absorption der Gasdruck soweit ab, bis die dem verminderten Druck entsprechende Menge absorbiert ist.

2. **Gasgemenge.** Dalton bewies 1807,[3]) dass das Henrysche Absorptionsgesetz auch für den Fall seine Geltung behält, dass Gasgemenge zur Absorption gelangen. Die Flüssigkeit absorbiert alsdann jeden Bestandteil so, als wenn er allein vorhanden wäre und entsprechend seiner Menge im Gesamtvolum seinen Druck ausübte. Es findet also für die Absorptionswirkungen ein Gesetz der Superposition, der Unabhängigkeit gleichzeitiger Wirkungen statt, welches durch spätere Versuche (s. w. u.) durchaus bestätigt worden ist.

3. **Messung der Absorptionsgrössen.** Wenn ein Gas mit einer

[1]) Phil. trans. 1803, auch Gilb. 20, 147. 1805.

[2]) L. A. 93, 1. 1855.

[3]) Gilb. 28, 397. 1808, aus Mem. of the lit. and phil. Soc. of Manchester, Vol. 1. Es ist die berühmte Abhandlung, welche die erste Atomgewichtstabelle enthält. Vgl. oben S. 18.

Flüssigkeit in Berührung kommt, so beginnt alsbald die Absorption, indem die Oberfläche der Flüssigkeit so viel Gas aufnimmt, als den Umständen entspricht. In das Innere dringt dann das absorbierte Gas durch Diffusion, wodurch die Oberflächenschicht Gas verliert und neues aufzunehmen vermag. Der Vorgang wiederholt sich, bis schliesslich das Maximum der Absorption oder die Sättigung eingetreten ist; das erfordert aber, weil die Diffusion höchst langsam verläuft, eine ungemein lange Zeit.

Um den Sättigungszustand schneller zu erreichen, ist eine fortgesetzte innige Berührung zwischen Gas und Flüssigkeit und Bewegung der letzteren erforderlich. Man erreicht dieselbe, wenn grosse Gasmengen zu Gebote stehen, am einfachsten durch andauerndes Einleiten des Gases in die auf konstanter Temperatur erhaltene Flüssigkeit. Anderenfalls bedient man sich der von Bunsen und anderen angegebenen Apparate. Bunsen[1]) bringt das Gas in ein geteiltes Cylinderrohr über Quecksilber, lässt eine angemessene Menge Flüssigkeit, welche vorher durch Auskochen gänzlich von Luft befreit war, eintreten, und schüttelt den Inhalt des Rohres, nachdem dies durch Anschrauben gegen eine Gummiplatte fest verschlossen und in einen Cylinder mit Wasser gesenkt ist, heftig durch einander. Durch wiederholtes Öffnen, Zutretenlassen von Quecksilber und Schütteln bringt man einen Gleichgewichtszustand hervor, und erfährt alsdann durch Bestimmung des verschwundenen Gasvolums, des zugetretenen Flüssigkeitsvolums und des Druckes, wie gross das Gasvolum (auf 0° und 76 cm Druck reduziert) ist, welches von der Flüssigkeit absorbiert wurde. Bestimmt man weiter nach dem Henryschen Gesetze durch Multiplikation mit $\frac{76}{p}$, wo p den Druck bezeichnet, bei welchem die Beobachtung stattfand, das reduzierte Gasvolum, welches bei 76 cm Druck von der Einheit des Flüssigkeitsvolums absorbiert wurde, so hat man den von Bunsen so genannten Absorptionskoeffizienten des Gases. Bezeichnet man ihn mit β, so ist das unter irgend einem Druck p von einem Flüssigkeitsvolum v absorbierte, auf 0° und 76 cm reduzierte Gasvolum g ausgedrückt durch $g = \beta \cdot \frac{p}{76} \cdot v$; andererseits folgt aus der Beobachtung der Absorptionskoeffizient $\beta = \frac{g}{v} \cdot \frac{76}{p}$. Ausser dem von Bunsen angegebenen Apparate sind noch mehrere andere konstruiert und in Anwendung gebracht worden. G. Wiedemann hat einen solchen angegeben, der von Mackenzie benutzt und von Hüfner verbessert wurde.[2]) Bei demselben besteht das Absorptionsgefäss aus zwei durch einen Zweiweghahn getrennten Kam-

[1]) L. A. 93, 10. 1855. [2]) J. pr. Ch. 22, 268. 1880.

mern, welche mit einem ganz mit Quecksilber gefüllten Manometer durch ein Schliffstück in Verbindung stehen. Von den Kammern wird eine mit dem Gase, die andere mit der luftfreien Absorptionsflüssigkeit gefüllt; nachdem das geschehen ist, löst man den Teil vom Manometer ab, öffnet den Hahn zwischen Gas und Flüssigkeit, schüttelt, verbindet mit dem Manometer, aus welchem man dem Unterdruck entsprechend Quecksilber übertreten lässt, und wiederholt diese Operationen nach Bedarf. Die absorbierte Gasmenge wird aus dem Gewicht des zugetretenen Quecksilbers erschlossen. Heidenhain und Meyer, und nach ihnen Setschenow (s. w. u.) verbinden das Absorptionsgefäss durch eine biegsame Kapillare mit einem grossen, mit dem Gase gefüllten Manometer und bestimmen durch die Druckveränderung an letzterem die absorbierte Gasmenge. Hüfner pumpt endlich aus der unter irgend welchen Bedingungen gesättigten Flüssigkeit das Gas mittelst der Sprengelschen Quecksilberluftpumpe aus und bestimmt dasselbe eudiometrisch.[1]) In vielen Fällen lässt sich die absorbierte Gasmenge durch die Methoden der analytischen Chemie dem Gewichte nach bestimmen, auch ist in manchen Fällen die direkte Ermittelung der Gewichtszunahme des Absorptionsgefässes durchführbar und zweckmässig.

Der Absorptionskoeffizient ist abhängig von der Temperatur, und zwar in dem Sinne, dass er mit wachsender Temperatur kleiner wird. Nur Wasserstoff in Wasser, und Sauerstoff wie Kohlenoxyd in Alkohol zeigen innerhalb der von Bunsen eingehaltenen Temperaturgrenzen 0° bis 25° keine solche Abhängigkeit. Bunsen drückt die Beziehung zur Temperatur durch empirische Formeln von der Gestalt $\beta = a + bt + ct^2$ aus, wo der Koeffizient b immer negativ, c positiv ist. E. Wiedemann macht darauf aufmerksam,[2]) dass das Verhältnis a : b sich nur innerhalb geringer Grenzen (2—5) ändert, während a für verschiedene Gase zwischen 1 und 375 schwankt, d. h. dass der Einfluss der Temperatur auf den Absorptionskoeffizienten der Grösse des letzteren einigermassen proportional ist.

Die folgenden Tabellen enthalten die von Bunsen und seinen Schülern bestimmten Absorptionskoeffizienten einer Reihe von Gasen für Wasser und für Alkohol (spec. Gew. 0·792 bei 20° C.)

	Stickstoff N_2		Wasserstoff H_2		Sauerstoff O_2	
Temp.	W.	A.	W.	A.	W.	A.
0°	0·02035	0·1263	0·01930	0·06925	0·04114	0·2840
5	0·01794	0·1244	0·01930	0·06853	0·03628	0·2840
10	0·01607	0·1228	0·01930	0·06786	0·03250	0·2840
15	0·01478	0·1214	0·01930	0·06725	0·02989	0·2840
20	0·01403	0·1204	0·01930	0·06668	0·02838	0·2840

[1]) Wied. 1, 629. 1877. [2]) Handwörterb. der Chemie I, 4.



Temp.	Kohlensäure CO_2 W.	Kohlensäure CO_2 A.	Kohlenoxyd CO W.	Kohlenoxyd CO A.	Stickoxydul N_2O W.	Stickoxydul N_2O A.
0°	1·7967	4·3295	0·03287	0·2044	1·3052	4·178
5	1·4497	3·8908	0·02920	0·2044	1·0954	3·844
10	1·1847	3·5140	0·02635	0·2044	0·9196	3·541
15	1·0020	3·1993	0·02432	0·2044	0·7778	3·268
20	0·9014	2·9465	0·02312	0·2044	0·6700	3·025

Temp.	Methan CH_4 W.	Methan CH_4 A.	Äthylen C_2H_4 W.	Äthylen C_2H_4 A.	Schwefelwasserstoff H_2S W.	Schwefelwasserstoff H_2S A.
0°	0·05449	0·5226	0·2563	3·595	4·371	17·89
5	0·04885	0·5086	0·2153	3·323	3·965	14·78
10	0·04372	0·4954	0·1837	3·086	3·586	11·99
15	0·03909	0·4828	0·1615	2·883	3·233	9·54
20	0·03499	0·4710	0·1488	2·713	2·905	7·42

Temp.	Stickoxyd NO A.	Äthyl C_4H_{10} W.	Methyl C_2H_6 W.	Äthan C_2H_6 W.
0°	0·3161	0·03147	0·0871	0·0946
5	0·2999	0·02689	0·0720	0·0785
10	0·2861	0·02355	0·0599	0·0655
15	0·2748	0·02147	0·0508	0·0557
20	0·2659	0·02065	0·0447	0·0490

4. **Prüfung des Henryschen Gesetzes.** Der Entdecker selbst hatte sein Gesetz an fünf verschiedenen Gasen bei Drucken zwischen 1 und 3 Atmosphären geprüft und bestätigt[1]) gefunden. Späterhin wurden entsprechende Untersuchungen von Bunsen und seinen Schülern mit gleichem Erfolge ausgeführt. Zwar war innerhalb des Bunsenschen Absorptiometers der Druck nur in geringem Masse variabel, so dass das Gebiet der Verifikation ziemlich begrenzt war, doch liessen sich die Druckgrenzen durch die Anwendung von Gasgemengen ganz beträchtlich erweitern. Für solche gilt dasselbe Gesetz, wobei für den Druck der Partialdruck der einzelnen Gasanteile eingeführt werden muss. Sind in der Volumeinheit des Gasgemenges q_1, q_2, q_3 .... Volume verschiedener Gase enthalten, so ist der Partialdruck der einzelnen Gase $q_1\,p$, $q_2\,p$, $q_3\,p$ ...., wenn p der Gesamtdruck ist. Die absorbierten Mengen g_1, g_2, g_3 .... betragen dann, wenn β_1, β_2, β_3 .... die entsprechenden Absorptionskoeffizienten sind, für die Einheit der absorbierenden Flüssigkeit $g_1 = \beta_1\, q_1 \frac{p}{76}$, $g_2 = \beta_2\, q_2 \frac{p}{76}$, $g_3 = \beta_3\, q_3 \frac{p}{76}$ u. s. w. Es ist klar, dass durch Verminderung des Gemenganteiles und daher des Partialdruckes

[1]) Freilich begnügte sich Henry mit einer ziemlich rohen Annäherung, wie denn auch seine Versuche, dem damaligen Stande der Experimentierkunst entsprechend, nicht sehr genau sind.

eine Prüfung des Henryschen Gesetzes möglich wird, welche über die Druckgrenzen zwischen 0 und einer Atmosphäre reicht. Als Beispiel gebe ich Versuche Bunsens an einem Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff wieder, welches nach der Analyse aus 0·7319 H_2 und 0·2681 CO_2 bestand. Die Rechnung wurde so geführt, dass aus den gefundenen Absorptionen mit Hülfe der an reinem Wasserstoff und reiner Kohlensäure bestimmten Absorptionskoeffizienten die Zusammensetzung des Gases berechnet wurde.[1]) Drei verschiedene Versuche gaben:

	I	II	III	Mittel	Analyse
Wasserstoff	0·7343	0·7372	0·7285	0·7333	0·7319
Kohlensäure	0·2657	0·2628	0·2715	0·2667	0·2681

Wenn diese Zahlen auch die Gültigkeit des fraglichen Gesetzes in grossen Zügen nachweisen, so enthalten sie doch keine systematische Untersuchung über das Gebiet, innerhalb dessen es anwendbar ist; Bunsen selbst drückt gelegentlich die Meinung aus, dass es Grenzen für die Gültigkeit des Gesetzes gebe, ohne aber deren Bestimmung zu unternehmen.

Ein Versuch, diese Lücke auszufüllen, liegt von Khanikow und Luginin[2]) vor. Die Autoren änderten das Bunsensche Absorptiometer dahin ab, dass dasselbe vom Manometer vollständig getrennt werden konnte, wenn es zur Erzielung vollständiger Absorption geschüttelt wurde; letzteres geschah unter Wasser durch eine rotierende Welle. Die Versuche wurden ausschliesslich mit Kohlensäure angestellt; bei der Reduktion auf Normaldruck und -temperatur wurden die Abweichungen von den Gasgesetzen in Berücksichtigung gezogen. Die nachfolgende Tabelle giebt die Versuchsresultate[3]) wieder; P ist der Druck am Schlusse des Versuches, g das absorbierte Gasvolum, h das absorbierende Wasservolum und α die von der Einheit des letzteren unter dem Druck P absorbierte Gasmenge.

P	g	h	α	$\alpha : P$
69·8	3466	3671	0·9441	0·01352
80·9	5268	4584	1·1619	0·01436
128·9	6979	3743	1·8647	0·01447
147·0	10030	4638	2·1623	0·01471
200·2	10854	3733	2·9076	0·01451
218·9	14757	4646	3·1764	0·01452
236·9	13440	3856	3·4857	0·01472
255·4	17490	4708	3·7152	0·01455
273·8	15135	3781	4·0031	0·01463
311·0	20899	4644	4·5006	0·01447

---

[1]) Gasom. Meth. 245. [2]) Ann. ch. ph. (4) 11, 412. 1867. [3]) Ohne die unbillige Zahl von Dezimalstellen des Originals.

Die Autoren berechnen ihre Resultate, indem sie die erste Beobachtung als Grundlage annehmen und die Verhältnisse $\alpha_2:\alpha_1$, $\alpha_3:\alpha_1$, $\alpha_4:\alpha_1$ u. s. w. bilden, die sie mit $p_2:p_1$, $p_3:p_1$, $p_4:p_1$ .... vergleichen. Das Ergebnis dieser Rechnung ist, dass beide Reihen keineswegs gleich sind, wie sie es nach dem Henryschen Gesetze sein müssten, sondern dass die erste Reihe durchweg grössere, und zwar zunehmend grössere Werte aufweist, als die zweite, dass also das Henrysche Gesetz ungenau ist. Berechnet man indessen die Daten rationeller, ohne einem Versuche ein besonderes Gewicht zuzuschreiben, d. h. bestimmt man die Verhältnisse $\alpha_1:p_1$, $\alpha_2:p_2$, $\alpha_3:p_3$ ...., wie oben in der letzten Kolumne der Tabelle geschehen ist, so sieht man, dass ausser dem ersten Versuche die übrigen übereinstimmende Resultate geben; die Abweichungen sind ganz unregelmässig und offenbar Folgen von Versuchsfehlern. Das Henrysche Gesetz wird also durch diese Versuche auf das Beste bestätigt, worauf Naccari und Pagliani hingewiesen haben, nachdem schon früher Setschenow eine ähnliche Bemerkung gemacht hatte.

In so weitem Umfange ist späterhin das Gesetz von Henry nicht mehr geprüft worden. Wir besitzen noch einige Versuche von Setschenow, über die weiter unten zu berichten ist, und eine Arbeit von Naccari und Pagliani,[1] die mir nicht zugänglich ist. Aus dem Referat über dieselbe[2] entnehme ich, dass sie gleichfalls, wenn auch nur innerhalb geringer Druckunterschiede das Gesetz bestätigt. Alle diese Arbeiten sind mit Kohlensäure ausgeführt.

5. **Ausnahmen vom Henryschen Gesetze.** Bei leicht absorbierbaren Gasen finden Abweichungen vom Absorptionsgesetze statt. Für Ammoniak glaubte Carius[3] allerdings die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes durch Versuche an Gemengen mit Wasserstoff im Absorptiometer nachgewiesen zu haben, doch zeigten später Roscoe und Dittmar,[4] dass die von Carius bestimmten Absorptionskoeffizienten fehlerhaft und dass die Absorptionsverhältnisse des Ammoniaks weit komplizierter waren. Die beistehende Kurve (Fig. 17) stellt die Beziehung zwischen Druck und absorbierter Gasmenge dar; zum Vergleich ist die dem Henryschen Gesetze entsprechende Gerade gleichfalls gezeichnet. Die Beobachtungen sind bei 0° angestellt. Später hat Sims[5] die Beobachtungen für andere Temperaturen ergänzt; schon bei 20° ergab sich eine weit einfachere Beschaffenheit der Kurve, indem die doppelte Krümmung verschwand, bei 40° waren die Abweichungen noch geringer und bei 100° folgte das Ammoniakgas fast

---

[1] N. Cim. (3) 7, 71. 1880. [2] Beibl. 4, 510. [3] L. A. 93, 33. 1855. [4] L. A. 112, 349. 1859. [5] L. A. 118, 345. 1861.

genau dem Henryschen Gesetze. Ganz übereinstimmende Resultate erhielt Watts,[1]) als er Gemenge von Luft und Ammoniak so lange durch eine kleine Wassermenge von konstanter Temperatur leitete, bis die Sättigung eingetreten war. Die absorbierte Ammoniakmenge stimmte mit der aus dem Partialdruck nach den Tabellen von Roscoe und Sims berechneten Menge überein und wich also gleichfalls von dem Henryschen Gesetze ab; die Luft verhielt sich somit dem Ammoniak gegenüber vollkommen indifferent.

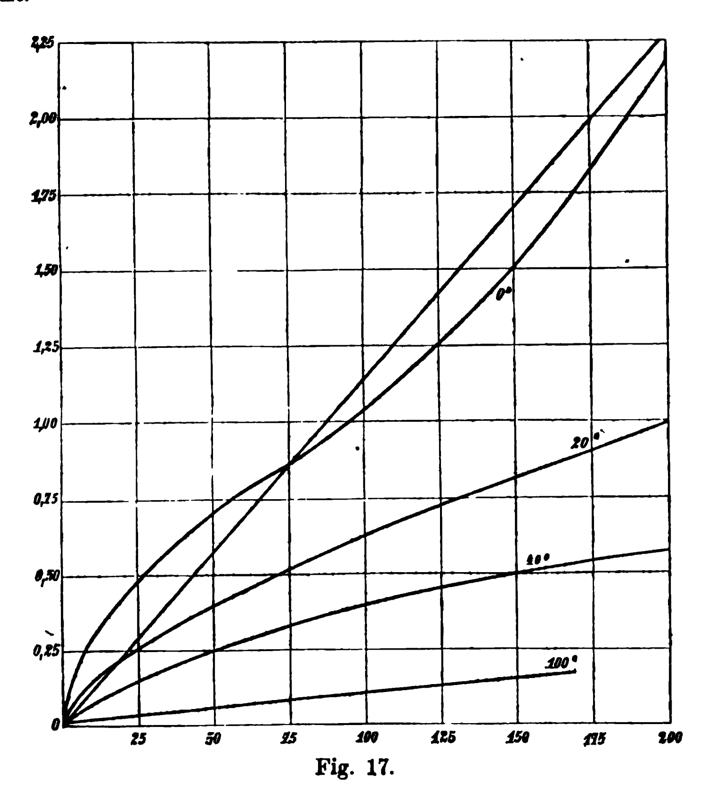


Fig. 17.

Ganz ähnlich sind die Ergebnisse genauerer Untersuchungen über das Verhalten des Schwefeldioxyds. Schönfeld glaubte[2]) gleichfalls aus Versuchen mit dem Absorptiometer an Gemengen die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für dies Gas ableiten zu dürfen, doch zeigte Sims, dass das erst über 40° richtig ist, während bei niederen Temperaturen ganz ähnliche Abweichungen wie beim Ammoniak sich zeigen. Auch ist es nach Beobachtungen von Watts einerlei, ob die Druckverminderung direkt

[1]) L. A. Suppl. 3, 227. 1865. [2]) L. A. 95, 1. 1854.



oder durch Beimischung eines anderen Gases hervorgebracht wird. Sogar ein verhältnismässig stark absorbierbares Gas, wie Kohlensäure, hat keinen spezifischen Einfluss, woraus bis zu weiten Grenzen eine Bestätigung des Daltonschen Gesetzes der Superposition der Absorptionen folgt, welches freilich bei Bunsens oben mitgeteilten Absorptiometerversuchen an Gemengen vorausgesetzt und bestätigt ist, aber bei weitem nicht in so weitgehender Weise, wie hier.

Chlorwasserstoff weicht noch viel stärker, als die beiden genannten Gase, vom Henryschen Gesetz ab; da es aber mit Wasser sich chemisch verbindet, so ist ein solches Verhalten vorauszusehen. Ein prinzipieller Unterschied findet namentlich insofern statt, als die Kurve zwischen p und g für $p = o$ nicht auch $g = o$ hat, sondern dass g einen positiven Wert behält, d. h. dass nicht alles Gas durch Druckverminderung aus der Flüssigkeit entfernt werden kann, sondern ein vom Druck unabhängiger Rest nachbleibt, dessen Zusammensetzung sich mit der Temperatur ändert. Damit hängt zusammen, dass wässerige Salzsäure durch Kochen nicht vom Chlorwasserstoff befreit wird, sondern als Flüssigkeit von ziemlich konstanter Zusammensetzung überdestilliert.

6. **Theorie der Gasabsorption.** Dalton erklärte in seiner oben citierten Abhandlung die Absorptionserscheinungen als rein mechanische Phänomene, da sie dem Drucke proportional seien, während bei chemischen Verbindungen solches nicht stattfindet. Er schrieb sie dem Eindringen der Gasteilchen in die Zwischenräume der Flüssigkeitsmolekeln zu, wobei er sich freilich nicht erklären konnte, warum verschiedene Gase in verschiedenen Mengen von derselben Flüssigkeit aufgenommen werden.

Heute, wo wir den Einfluss des Druckes auf das Bestehen chemischer Verbindungen kennen, ist Daltons Hauptargument für seine Ansicht nicht mehr entscheidend. Der Annahme eines einfachen Eindringens in die intramolekularen Räume widerspricht die (Dalton unbekannte) Abnahme der Absorption bei steigender Temperatur, wo mit dem Gesamtvolum auch die Zwischenräume zunehmen.

Auf Grundlage der früher entwickelten Molekulartheorie des flüssigen Zustandes lassen sich Anschauungen gewinnen, welche auch für das Verständnis der Gasabsorption verwertbar sind. Es ist eben anzunehmen, dass zwischen den Molekeln der absorbierten Gase und denen der Flüssigkeit Anziehungskräfte existieren, welche von den auf die Flüssigkeitsoberfläche treffenden Gasmolekeln einen bestimmten Teil festhalten, bis sich ein Gleichgewicht zwischen den eintretenden und den infolge ihrer Bewegungsenergie die Flüssigkeit wieder verlassenden Molekeln hergestellt hat. Unter diesen Umständen muss die in der Flüssigkeit verbleibende

Gasmenge proportional der Zahl der auftreffenden Molekeln sein, also proportional der Dichte, wie es das Henrysche Gesetz aussagt. Wenn die Temperatur steigt, und das Gas dabei unter demselben Druck erhalten wird, so dass die gesamte lebendige Kraft der molekularen Stösse auf die Flüssigkeitsoberfläche unverändert bleibt, so ist die Zahl der auftreffenden Molekeln in demselben Verhältnis kleiner, wie die lebendige Kraft grösser ist, d. h. erstere nimmt im umgekehrten Verhältnis der absoluten Temperatur ab. Das erklärt einigermassen die Abnahme der Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur, jedoch nicht ganz, da diese viel grösser gefunden ist. Es tritt unzweifelhaft eine Verminderung der Anziehung seitens der Flüssigkeit hinzu, welche sich ja schon dem eigenen Dampfe gegenüber zeigt, indem dessen Druck gleichfalls viel schneller zunimmt, als proportional der absoluten Temperatur. Jedenfalls hat nach diesen Erörterungen die Flüssigkeit weit mehr Anteil an der Änderung des Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur, als das Gas, woraus sich die oben mitgeteilte Bemerkung E. Wiedemanns über die annähernde Proportionalität zwischen der Absorptionsgrösse und ihrem Temperaturkoeffizienten erklärt.

Die Frage, welchen Aggregatzustand die absorbierten Gase einnehmen, gehört zu denen, deren Beantwortung durch die Unklarheit ihres Inhaltes erschwert ist. Insofern jede Gaslösung eine (physikalisch) homogene Flüssigkeit ist, ist den darin enthaltenen Gasen der flüssige Zustand zuzuschreiben; insofern aber für eine grosse Anzahl von Gasen die kritische Temperatur mehr oder weniger weit unter der Versuchstemperatur liegt, darf man nicht annehmen, dass sie für sich durch die anziehende Kraft der lösenden Flüssigkeit auch ihrerseits erst verflüssigt und dann gelöst worden sind, wie das insbesondere Graham vermutete. Das absorbirte Gasteilchen bildet ebensowohl einen Bestandteil der Flüssigkeit, wie die Molekeln dieser selbst, das absorbierte Gas ist aber nicht eine Flüssigkeit innerhalb des Lösungsmittels.

In den Fällen, wo die kritische Temperatur höher gelegen ist, kommt, namentlich bei starker Absorption, auch die Wechselwirkung der absorbierten Molekeln in Betracht, wie z. B. beim Ammoniak; hier wird man annehmen müssen, dass die Ammoniakmolekeln sich in Zuständen befinden, die denen vergleichbar sind, welche in dem durch Druck verflüssigten Ammoniak herrschen. Hierdurch wird gleichzeitig die Abweichung solcher Gaslösungen vom Henryschen Gesetze erklärt, auch sieht man ein, dass steigende Temperatur sowohl durch Verminderung der absorbierten Menge, wie auch durch Annäherung an den kritischen Punkt die Abweichungen zu verkleinern strebt. Leider gestatten die nur sehr unvollständig bekannten Daten über den Einfluss der Temperatur

auf die Gasabsorption nicht, die angedeuteten hypothetischen Erklärungen numerisch zu erhärten.

Es ist hier der Ort, der Untersuchungen zu erwähnen, welche Wroblewski über den Vorgang der Gasabsorption ausgeführt hat. Die Frage, mit welcher derselbe sich vorwiegend beschäftigt hat, ist die erst später zu besprechende der Diffusion gelöster Gase durch die absorbierende Flüssigkeit, doch hat derselbe seine Versuche dazu benutzt, um über die Natur der Absorption selbst Aufklärung zu gewinnen.[1] Es ergab sich, dass die Diffusion der absorbierten Gase durch das Lösungsmittel demselben Gesetze folgt, wie die Diffusion anderer gelöster Substanzen, indem die durch einen bestimmten Querschnitt wandernde Menge proportional dem Konzentrationsunterschied der angrenzenden Schichten und im übrigen abhängig von der Natur des Gases und Lösungsmittels ist. Dabei erwies es sich gleichgültig, ob reines Wasser, Salzlösungen, Leimgallerte oder Kautschuk benutzt wurde; der Charakter des Gesetzes wurde dadurch nicht alteriert. Die Geschwindigkeit, mit welcher das absorbierte Gas sich in dem Mittel fortbewegte, ergab sich annähernd umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem spezifischen Gewicht, d. h. diese Geschwindigkeit ist annähernd proportional der Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Gasmolekeln (vgl. S. 188).

Daraus schliesst nun Wroblewski, dass die Gase auch im absorbierten Zustande ihre Aggregatform beibehalten; indessen scheint mir, wenn ich auch im allgemeinen nichts gegen diese Vermutung einwenden will, die Schlussweise nicht bindend. Es müsste erst bewiesen sein, dass die translatorische Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht nicht umgekehrt proportional ist, wenn aus obiger Beziehung ein Schluss gegen den flüssigen Zustand der Gase gezogen werden soll. Nun ist aber thatsächlich gerade das Gegenteil, nämlich das Stattfinden der ebengenannten Proportionalität auch bei Flüssigkeiten wahrscheinlich.

7. **Absorption von Gasen in Salzlösungen.** Fragen physiologischer Natur, speziell über die Bindung der Kohlensäure durch die Salze des Blutserums, haben anfänglich den Anstoss zu einer Erforschung des Verhaltens der Gase den Salzlösungen gegenüber gegeben. Abgesehen von einer gelegentlichen Beobachtung Pagenstechers,[2]) dass Lösungen von Natriumphosphat die Kohlensäure reichlicher aufnehmen und fester binden, als Wasser, sind Marchand[3]) und Liebig[4]) dieser Frage näher getreten,

---

[1]) Wied. Ann. 8, 29. 1880. [2]) Buchners Rep. 22, 318. 1840. [3]) J. pr. Ch. 37, 321. 1846. [4]) L. A. 79, 112. 1851.

ohne jedoch sie in allgemeinerer Weise, als für die physiologischen Zwecke erforderlich war, experimentell zu bearbeiten. Doch findet sich bei Liebig schon die Auffassung, dass speziell von einer Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons ein Teil der Kohlensäure chemisch, der andere Teil dagegen wie im Wasser absorbiert werde; der erste Teil sei vom Daltonschen Gesetz unabhängig, während der zweite demselben folge.

Im Jahre 1858 ist, wieder in bezug auf dasselbe physiologische Problem, die Frage von Fernet[1]) in ausgedehnter Weise experimentell in Angriff genommen worden, während etwas früher L. Meyer[2]) sich fast nur auf die Untersuchung der Blutflüssigkeit beschränkte. Aus Fernets Versuchen ergab sich, dass der Einfluss auf die Absorption von der Natur des Salzes und der des Gases abhängt und nach zweierlei Richtung thätig ist. Bei solchen Gasen, welche auf das gelöste Salz keine chemische Wirkung ausüben, bleibt das Henrysche Gesetz bestehen, so bei Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlensäure und Chlornatriumlösung, nur zeigt sich der Absorptionskoeffizient kleiner als bei reinem Wasser. Wirkt dagegen das Gas auf das Salz chemisch ein, wie Kohlensäure auf Dinatriumphosphat oder normales Karbonat, so wird ausser dem nach dem Absorptionsgesetz gelösten Anteil noch ein zweiter vom Druck unabhängiger aufgenommen, der dem Salzgehalt der Lösung proportional ist und nach Fernet zu demselben in einfachem molekularem Verhältnis steht.

Einzelne von diesen Resultaten sind späterhin von R. Heidenhain und L. Meyer in Frage gezogen worden.[3]) Speziell das Verhalten des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons erwies sich weit verwickelter, als aus Fernets Angaben zu schliessen war. Zwar konnte die gesamte von dem Volum h absorbierte Kohlensäure A durch eine Formel $A = h(k + \alpha P)$ dargestellt werden, wo k den chemisch gebundenen, α den nach dem Daltonschen Gesetz absorbierten Anteil bezeichnet; der Wert von k und α variiert aber erheblich mit der Konzentration und der Temperatur, indem beide mit steigender Temperatur abnehmen und mit steigender Konzentration wachsen. Die Autoren führen die ziemlich komplizierten Erscheinungen mit Recht auf die chemische Wechselwirkung zwischen der Kohlensäure und dem Dinatriumphosphat zurück; dadurch wird aber die Untersuchung aus dem hier zu besprechenden Gebiete in das der Verwandtschaftslehre hinübergerückt und muss hier übergangen werden. Erwähnung verdient dagegen die scharfe Kritik, welcher die Autoren die Angaben Fernets unterziehen. Letztere weichen stark von ihren eigenen Befunden sowie

[1]) C. rend. 46, 620. 1858. [2]) Pogg. 102, 299. 1857.
[3]) L. A. Suppl. II, 157. 1863.

von den älteren Bestimmungen ab, und dies „lässt es um so mehr auffallen, dass Fernets Angaben zwischen Rechnung und Beobachtung eine Übereinstimmung zeigen bis auf weniger als $\frac{1}{10}$ mm im Drucke und weniger als $\frac{1}{100}$ kbcm im Volumen; ja, diese Übereinstimmung zeigt sich auch da, wo aus Versehen eine ganz falsche Zahl der Berechnung zu Grunde gelegt wurde. Nach alle diesem vermögen wir (Heidenheim und Meyer) nicht, in den Angaben Fernets den unversehrten Ausdruck wirklich angestellter Beobachtungen zu erblicken“.

In der folgenden Zeit ruhte das Problem zehn Jahre lang, um auch späterhin nur von vereinzelten Forschern aufgenommen zu werden, deren Arbeiten ich in chronologischer Reihenfolge wiedergebe.

8. Die Absorption von Ammoniak durch Salzlösungen wurde 1873 durch Raoult[1]) untersucht. Der ausführlichen Abhandlung entnehme ich folgende Resultate:

Da Roscoe und Dittmar andere Zahlen als Carius gefunden hatten, so begann Raoult mit Versuchen über die Absorption in reinem Wasser, welche zur Bestätigung der ersteren führten. Es wurden dann Versuche mit Lösungen von Kalihydrat angestellt, indem gleichzeitig mehrere in demselben Wasserbade stehende Kolben, welche die verschiedenen Lösungen enthielten, einem zweistündigen Ammoniakstrom ausgesetzt wurden. Dabei ergab sich, dass die Löslichkeit mit zunehmendem Gehalt an Kali abnahm, und zwar proportional dem auf das Volum berechneten Gehalt. Nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse.

Temp.	Wasser	Lösung mit 11·25 Proz. K_2O	Lösung mit 25·25 Proz. K_2O	
			gef.	ber.
0°	90·00	72·00	49·50	49·68
8	72·75	57·00	37·50	37·47
16	59·75	46·00	28·50	28·95
24	49·50	37·25	21·75	22·06

Die Zahlen der letzten Kolumne sind unter der Voraussetzung der Proportionalität aus der zweiten berechnet. Auch andere Versuche, deren Details nicht mitgeteilt sind, gaben gleiche Resultate; bis zu einem Gehalt von etwa 30 Proz. ($KOH + 7\,H_2O$) zeigt sich Übereinstimmung, darüber hinaus wird mehr absorbiert, als der Proportionalität entspricht. Lösungen von Natron zeigen ganz gleiches Verhalten, auch ist sogar der Einfluss numerisch der gleiche, so dass Kali- und Natronlösungen von gleichem Gehalt (titre) gleichviel Ammoniak absorbieren.

Chlorammoniumlösungen absorbieren etwas weniger Ammoniak, als

[1]) A. ch. ph. (V) 1, 262. 1874.

gleiche Volume Wasser, doch ist der Unterschied gering. Derselbe folgt gleichfalls dem Proportionalitätsgesetze, bis zu gesättigter Lösung.

Die Lösungen von salpetersaurem Natron und salpetersaurem Ammoniak lösen dagegen fast genau so viel Ammoniak, wie gleiche Volume Wasser. So waren für 13° und 76 cm Druck gefunden:

100 Cc Wasser	absorbieren	64·50 g	Ammoniak
100 Cc 74·1 proz. Ammoniumnitrat	„	63·75 g	„
100 Cc 52·4 proz. Natriumnitrat	„	64·25 g	„

Dagegen nehmen Lösungen von salpetersaurem Kalk viel mehr auf, und zwar wiederum proportional dem Gehalt, wie nachstehende Tabelle ausweist:

	Wasser	Lösung von 28·38 Proz.	Lösung von 59·03 Proz. beob.	Lösung von 59·03 Proz. ber.
0°	90·00	96·25	104·50	103·00
8°	72·75	78·50	84·75	84·65
16°	59·50	65·00	70·50	70·88

Raoult zieht zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinung die Annahme in Betracht, dass sich das Ammoniak eines Teils der Säure bemächtige, und glaubt diese dadurch zu widerlegen, dass er den Rückstand nach der Verdunstung ammoniakfrei findet. Das ist natürlich kein Beweis gegen die Existenz von Ammoniumnitrat neben Kalk in der Lösung, da bei der Verdunstung wiederum Rückbildung eintreten muss.

Durch einige, mit einem improvisierten Quecksilberkalorimeter angestellte Versuche findet der Autor schliesslich, dass die durch die Absorption entwickelten Wärmemengen nahezu unabhängig von der Natur der absorbierenden Flüssigkeit sind; 1 g Ammoniak gab in

Wasser	492	Kal.
Calciumnitrat (1·208 sp. G.)	487	„
Ammoniumnitrat (1·275)	483	„
Kalilösung (1·261)	479	„

Wenn auch diese Resultate zu aphoristisch sind, um weitergehende Schlussfolgerungen zu gestatten, so sind sie doch von grossem Interesse. Ihre Fortsetzung, welche vom Autor versprochen, aber nicht mitgeteilt worden ist, erscheint im höchsten Grade wünschenswert.

9. Einige Jahre später wurden ähnliche Untersuchungen mit Kohlensäure von Setschenow[1]) und Mackenzie[2]) publiziert. Mackenzie beschränkt sich auf die Feststellung einiger empirischer Relationen, welche ich hier folgen lasse.

---

[1]) Mem. Ak. Petersb. 22, No. 6. 1875. [2]) Diss. Lpz. u. Wied. 1, 438. 1876.

1. Salzlösungen absorbieren stets weniger Kohlensäure, als ein gleiches Volum Wasser.

2. Je konzentrierter die Salzlösung ist, um so weniger Gas wird absorbiert, und zwar nimmt mit zunehmendem Salzgehalt die Absorption zuerst schnell, dann langsam ab und scheint sich asymptotisch einem Minimum zu nähern. (?)

3. Für verschiedene Salzlösungen ist der Einfluss des Salzes verschieden, und zwar liegt die Absorption beim Chlorkalium, wie sein Molekulargewicht, zwischen der beim Chlornatrium und Chlorammonium (!!) und die Absorption beim Chlorstrontium zwischen der beim Chlorcalcium und Chlorbaryum.

4. Mit der Temperatur ändert sich der Absorptionskoeffizient und zwar in nahe derselben Weise wie bei Wasser.

10. Viel tiefer geht Setschenow auf das Wesen der Erscheinung ein. Er konstatiert zunächst das Vorhandensein zweier Arten von Salzen, solcher, die einen vom Henryschen Gesetz unabhängigen Teil der Kohlensäure binden, wie Natriumcarbonat, Dinatriumphosphat, Borax u. s. w., und solcher, welche keine derartige chemische Wirkung auf die Kohlensäure ausüben, wie die Nitrate, Chloride, Sulfate. Wenn man die Absorptionskoeffizienten als Funktionen der Konzentration betrachtet, und sie als Ordinaten einer Kurve, deren Abscissen die Konzentrationen sind, aufträgt, so zeigen die Salze der ersten Art ein Ansteigen der Absorptionskoeffizienten mit steigendem Salzgehalt, infolge der dem letzten proportionalen Bindung von Kohlensäure, die der zweiten Art dagegen ein Abfallen der Kurve, da konzentriertere Salzlösungen weniger Kohlensäure absorbieren, als solche von geringerer Konzentration. Natürlich sind die beiden Gruppen nicht streng geschieden, sondern durch Übergänge verbunden. Die Reihenfolge ist von Setschenow für Natronsalze wie folgt gefunden worden:

Natriumcarbonat Na_2CO_3	Oxals. Natron $Na_2C_2O_4$
Borax $Na_2B_4O_7$	Milchs. Natron $NaC_3H_5O_3$
Dinatriumphosphat Na_2HPO_4	Salpeters. Natron $NaNO_3$
Natriumacetat $NaC_2H_3O_2$	Chlornatrium $NaCl$
Citrons. Natron $Na_3C_6H_5O_7$	Schwefels. Natron Na_2SO_4

Beim oxalsauren Natron findet die Trennung der beiden Gruppen statt. In der ersten Gruppe ist der weitere Unterschied hervorzuheben, dass die gebundene, dem Henryschen Gesetz nicht gehorchende Kohlensäuremenge, wie schon Fernet fand, der Salzmenge äquivalent ist. Bei den anderen Salzen zeigt sich ein solches Verhältnis nicht; die gebundene Kohlensäuremenge ist geringer und nimmt im Verhältnis zur Salzmenge zu, wenn die

Lösung verdünnter ist. Da die Erscheinung wesentlich durch die chemische Verwandtschaft zwischen der Kohlensäure und dem Natron bedingt und durch den höheren oder geringeren Grad der Stabilität der Salze gegen die Zersetzung modifiziert ist, so muss die eingehendere Diskussion des Vorganges an die entsprechende Stelle verwiesen werden; hier sei abschliessend bemerkt, dass bei den besprochenen Salzen die Absorptionsgrössen als Summen zweier Wirkungen, der chemischen und der reinen Absorptionswirkung erscheinen.

In der zweiten Gruppe verschwindet der erste Anteil, und die gelöste Kohlensäure folgt dem Gesetz von Henry. Zwar lassen sich bei den ersten Gliedern noch Spuren der chemischen Absorption nachweisen, sie sind aber sehr gering. Die Absorptionskoeffizienten nehmen mit zunehmender Konzentration ab. Was den Einfluss der Natur des Salzes anbetrifft, so findet Setschenow zunächst, dass die Lösungen äquivalenter Mengen chemisch ähnlicher Salze mit gleicher Säure gleich viel Kohlensäure absorbieren, also auch „absorptiometrisch äquivalent" sind. So gaben z. B. verschiedene Lösungen von Magnesium- und Zinksulfat folgende Absorptionskoeffizienten:

Magnesiumsulfat	0·713	0·587	0·523
Zinksulfat	0·715	0·593	0·522

ferner

BaN_2O_6	0·922	$BaCl_2$	0·894	Na_2SO_4	0·670
CaN_2O_6	0·923	$SrCl_2$	0·893	$CuSO_4$	0·672
SrN_2O_6	0·916				

Im Übrigen glaubt Setschenow auch bei diesen und ähnlichen Salzen den Einfluss, den sie auf die Absorption der Kohlensäure ausüben, auf die Zerlegung, welche dieselben durch das Wasser erfahren, zurückführen zu müssen, wobei dann freilich die Frage, warum die Absorptionsgrössen geringer sind, als die der in dem absorbierenden Volum der Lösung enthaltenen Wassermenge entsprechenden, unerledigt bleibt. Es wäre deshalb im höchsten Grade wünschenswert, die Versuche mit einem Gase zu wiederholen, von welchem keine chemische Einwirkung auf die Salze zu erwarten ist, wie etwa Stickoxydul, dessen Absorptionsverhältnisse denen der Kohlensäure sehr nahe stehen.

Setschenow hat weiterhin eine Reihe von Absorptionsversuchen mit Kohlensäure in Schwefelsäure ausgeführt,[1]) aus denen sich das merkwürdige Resultat ergiebt, dass der Absorptionskoeffizient für reine Schwefelsäure dem für Wasser fast gleich ist, und dass derselbe beim Zusatz von Wasser zur Schwefelsäure schnell abnimmt. Bei $H_2SO_4 + H_2O$ ist

---

[1]) Mém. Ac. Petersb. 22, 102. 1876.

ein Minimum, dann wächst die Absorption wieder bis zu der des Wassers. Die Werte sind:

H_2SO_4	$+ {}^3/_{16}\,H_2O$	$+ {}^1/_2\,H_2O$	$+ H_2O$	$+ 2\,H_2O$	$+ 58\,H_2O$
0·923	0·852	0·719	0·666	0·705	0·857

Eine Erklärung dafür sieht der Autor in der Anschauung, dass die Kohlensäureabsorption und die Hydratation der Schwefelsäure gleichwertige Vorgänge sind.

11. Eine kleine Zahl weiterer Versuche sind ohne allgemeine Resultate geblieben, so die Bestimmungen von Buchanan über die Löslichkeit der Kohlensäure in Lösungen von Calcium- und Magnesiumsulfat,[1]) aus denen allenfalls zu erwähnen ist, dass der Autor verschiedenes Verhalten für frische Lösungen und solche, die einige Tage mit Kohlensäure gesättigt gestanden haben, gefunden zu haben behauptet. Ferner haben die Versuche von Kumpf,[2]) von denen mir nur ein Auszug[3]) vorliegt, über die Absorption von Chlor durch Chlornatriumlösung nichts bemerkenswertes ergeben. Auch eine Arbeit von Goodwin[4]) ist noch nicht weit genug geführt, um sichere Schlüsse zu gestatten. Das ganze Problem wird erst dann der Lösung näher rücken, wenn das Verhalten chemisch möglichst indifferenter Gase gegen Salzlösungen in genügendem Umfange studiert sein wird.

12. **Volumänderung der Flüssigkeit durch die Absorption des Gases.** Nachdem im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts die erste, recht genaue Messung über die Volum- und Dichteänderung bei der Gasabsorption durch T. Bergmann gemacht worden war,[5]) und am Anfange dieses Jahrhunderts Thomson angegeben hatte, dass 1 Vol. Wasser bei der Sättigung mit Ammoniak 1·666, mit Salzsäure 1·500, mit schwefliger Säure 1·040, mit Chlor 1·002 Vol. giebt, blieb die ganze Angelegenheit bis 1863 liegen, wo Deicke die Volumänderungen untersuchte, welche das Wasser bei der Absorption des Chlorwasserstoffs erfährt.[6]) Die Arbeit hat kaum allgemeines Interesse; angeführt mag werden, dass die Volumvermehrung für vollständige Sättigung bei 0° 48·7 Proz., bei 23° 42·3 Proz. des verwendeten Wassers beträgt; die Zahlen sind niedriger, als die von Thomson angegebenen. Zur Bestimmung der Volumänderung durch schwach absorbierbare Gase, zunächst Kohlensäure, haben Mackenzie und Nichols[7]) Untersuchungen begonnen. Der Apparat bestand in einer vollständig mit Wasser gefüllten Flasche, welche einen eingeschliffenen, durch

[1]) Proc. Roy. Soc. 22, 192 u. 483. 1874. [2]) Diss. Graz 1881. [3]) Beibl. 1882, 276. [4]) B. B. 15, 3039. 1882. [5]) Opusc. I, 9. [6]) Pogg. 119, 156. 1863. [7]) Wied. 3, 134. 1878.

einen Hahn verschliessbaren Aufsatz trug. Letzterer wurde gewogen, alsdann begann die Sättigung. Nach Schluss derselben entsprach das Mehrgewicht des Aufsatzes (die Wasserverdunstung war durch ein Chlorcalciumrohr verhindert) der Volumzunahme der Flüssigkeit. Es ergab sich, dass die Ausdehnung, welche das Wasser durch Sättigung mit Kohlensäure erfährt, proportional dem Absorptionskoeffizienten derselben, also proportional der Gasmenge ist; sie betrug bei 2° C 0·002144 des Gesamtvolums, bei 32° C 0·001010, nahm also wie der Absorptionskoeffizient bei steigender Temperatur ab. Bei 15° ist der Absorptionskoeffizient 1·002, die Ausdehnung 0·001378. Rechnet man diese ganz für die zugetretene Kohlensäure, so ist das spezifische Gewicht derselben, da 1·002 l CO_2 = 1·987 mg wiegen, etwa 1·437; die Zahl ist eher zu gross als zu klein.

K. Angström hat später [1]) die Messungen auf eine grössere Zahl von Gasen ausgedehnt. Er bediente sich dabei eines grossen Dilatometers, dessen Röhre unten an das Gefäss gesetzt und parallel demselben nach oben gebogen war; dasselbe wurde mit Wasser und Quecksilber gefüllt, worauf durch passende Erwärmung und Abkühlung eine gemessene Gasmenge in den Apparat gebracht wurde. Nach der Absorption und nach Herstellung der früheren Temperatur (0°) konnte die Volumzunahme am Dilatometerrohr direkt abgelesen werden. Auch hier ergab sich, dass die Volumzunahme bei successivem Zufügen von Gas der Menge des letzteren proportional war, wie schon Nichols und Mackenzie für CO_2, und Nichols und Wheeler [2]) für NH_3 gefunden hatten. Die Versuche von Angström beziehen sich auf Luft, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlensäure.

Auffällig ist die geringe Verschiedenheit, welche die Volumvergrösserung bei der Absorption verschiedener Gase zeigt, wenn man dieselbe auf gleiche Volume bezieht. Angström giebt folgende Werte:

Stickstoff	0·00145	Sauerstoff	0·00115
Luft	0·00140	Wasserstoff	0·00106
Kohlenoxyd	0·00127	Kohlensäure	0·00125

Auch die entsprechenden Werte für einige stark absorbierbare Gase, welche Angström aus früheren Messungen berechnet, nähern sich diesen Zahlen, sind aber alle etwas kleiner. Daraus würde folgen, dass das spezifische Gewicht der absorbierten Gase dem der im freien Zustande befindlichen nahezu proportional ist.

Ferner weist Angström eine Beziehung zwischen der Kompressibilität und der Volumvermehrung in dem Sinne nach, dass die minder kompres-

[1]) Wied. 15, 297. 1882. [2]) Phil. Mag. (5) 11, 113. 1881.



siblen Gase eine grössere Volumvermehrung zeigen. Die Drucke, welche der bei der Absorption auftretenden Volumverkleinerung der Gase entsprechen, beziffern sich auf 2000 bis 3000 Atmosphären, so dass nur ein Teil der Messungen Natterers hier benutzbar ist; die erwähnte Relation lässt sich indessen annähernd erkennen.

Von grossem Interesse ist die Untersuchung der Beziehung zum Molekularvolum der Gase (b der Formel von van der Waals, α der von Clausius). Ein Vergleich mit den oben (S. 205) gegebenen Werten zeigt einige Analogie, doch auch Abweichungen. Ich setze die Werte hierher, wo δ die Ausdehnung durch Absorption ist.

	δ	α
Sauerstoff	0·00115	0·000890
Stickstoff	0·00145	0·001359
Wasserstoff	0·00106	0·000887
Kohlensäure	0·00125	0·000866

Wie man sieht, sind die Grössen von derselben Ordnung und ändern sich, abgesehen von der Kohlensäure, in demselben Sinne. Für letztere hat van der Waals übrigens nach seiner Formel einen viel grösseren Wert gefunden, 0·0023, so dass sie keinen absoluten Widerspruch bildet. Die Kompression durch die Absorption ist also dermassen gewaltig, dass das Volum des absorbierten Gases fast vollständig auf das Volum seiner Molekeln selbst reduziert ist.

Was schliesslich die leicht absorbierbaren Gase HCl, HBr, HJ u. s. w. anbetrifft, so ist bekannt, dass deren wässerige Lösungen beim Verdünnen mit Wasser Volumkontraktionen zeigen. Bei denselben kann also die Volumzunahme bei der Absorption nicht proportional der Gasmenge sein, sondern muss schneller wachsen als diese.

13. **Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten.** Im Gegensatze zu den Gasen, von denen jedes mit jedem sich in allen Verhältnissen zu einem äusserlich homogenen Ganzen vermischen kann, zeigen die Flüssigkeiten in ihrem Verhalten zu einander wesentliche Verschiedenheiten, die von ihrer stofflichen Natur abhängen. Man kann drei Klassen von Flüssigkeitspaaren aufstellen. Kombinationen der ersten Art geben in allen Verhältnissen homogene Mischungen, oder jede der beiden löst sich in der anderen in jedem Verhältnis auf. Beispiele sind Wasser und Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Zur zweiten Klasse gehören solche Paare, welche einander wohl auflösen, aber nicht in allen Verhältnissen. So löst sich Äther in Wasser auf; wenn aber auf 10 Teile Wasser mehr als 1 Teil Äther zugegen ist, so bleibt der Überschuss als gesonderte, in der wässerigen Flüssigkeit nicht weiter lösliche Schicht übrig. Gleichzeitig

löst der Äther Wasser (etwa 3 Proz.) auf, ohne aber beim Überschuss von Wasser mehr aufzunehmen, als die bestimmte Maximalquantität. Die Lösung von wenig Äther in Wasser verhält sich anderen Flüssigkeiten gegenüber dem Wasser ähnlich, die von Wasser in Äther zeigt die allgemeinen Eigenschaften des letzteren. Der letzten Klasse endlich werden solche Kombinationen zugezählt, welche gegenseitig garnicht lösend wirken. Doch ist hier zu bemerken, dass es wohl nur sehr wenige Kombinationen geben dürfte, die in aller Strenge zu dieser Klasse gezählt werden können; wenigstens sind sämtliche Flüssigkeiten auszuschliessen, welche bei der Temperatur des Versuches eine merkliche Dampfspannung besitzen. Denn da im allgemeinen alle Gase in den Flüssigkeiten löslich sind, so ist ein gleiches Verhalten für alle Dämpfe vorauszusetzen, woraus ein Lösungsvermögen der Flüssigkeit für die Dämpfe der anderen folgt. Eine Lösung des Dampfes aber wäre von einer Lösung der Flüssigkeit selbst nicht zu unterscheiden. So lehrt auch die Erfahrung, dass Wasser, welches sich mit flüchtigen Ölen nicht mischen lässt, doch beim Schütteln den Geruch der letzteren annimmt, also einen, wenn auch sehr kleinen Teil aufgelöst hat. Die Grenze zwischen der zweiten und dritten Klasse wird somit eine schwankende sein und einigermassen von der Feinheit der analytischen Hülfsmittel abhängen.

14. **Lösungen erster Art.** Die Eigenschaften eines Flüssigkeitsgemenges sind im allgemeinen nicht die, welche es haben müsste, wenn jeder der Bestandteile proportional seiner Menge einen Einfluss ausübte. So ist z. B. das Volum des Gemenges nicht die Summe der Volume der Bestandteile, sondern in den meisten Fällen kleiner, und ebenso verhält es sich mit den optischen, thermischen und anderen Eigenschaften. Ich setze zur Illustration dieses Verhaltens eine Reihe von Zahlen her, welche für Gemenge von Methylalkohol und Wasser von Dupré bestimmt worden sind.[1])

Proz. Alkohol	Spezifische Wärme Diff.	Capillarität Diff.	Spez. Gewicht bei 10° Diff.	Kompressibilität Diff.
10	+ 0·0275	— 0·254	+ 0·0087	— 0·0000113
20	0·0425	0·294	0·0186	194
30	0·0516	0·296	0·0265	276
40	0·0589	0·271	0·0312	298
50	0·0548	0·235	0·0326	350
60	0·0518	0·178	0·0313	349
70	0·0467	0·133	0·0275	342
80	0·0334	0·087	0·0208	267
90	0·0129	0·043	0·0114	141

Die unter „Diff.“ verzeichneten Zahlen bedeuten den Unterschied der gefundenen Werte von den unter der Voraussetzung berechneten, dass jeder Bestandteil seiner Menge entsprechend die Eigenschaften beeinflusse. Da-

[1]) Proc. Roy. Soc. 20, 336. 1872.

bei sind die dem reinen Wasser zukommenden Werte stets = 1 gesetzt, bis auf die letzte Kolumne, welche die gewöhnlichen Kompressionskoeffizienten enthält. Der Abkürzung wegen sind nur die Differenzen statt der Beobachtungswerte u. s. w. eingetragen. Eine Gesetzmässigkeit hat sich bei diesen Abweichungen bisher nicht ermitteln lassen. Zu speziellen Zwecken sind einzelne Kombinationen, namentlich die von Alkohol und Wasser, sehr genau untersucht worden, ohne dass jedoch die Aufstellung eines Gesetzes möglich wurde. Die Erscheinungen sind insofern äusserst kompliziert, als der Wert, und in einzelnen Fällen sogar der Sinn der Abweichungen vom berechneten Mittel von der Temperatur in hohem Masse abhängig ist.

Lehrreiche Beispiele des Verhaltens solcher gegenseitigen Lösungen von Flüssigkeiten sind von Bussy und Buignet[1]) beobachtet worden. Die Autoren untersuchten Wasser, Alkohol, Äther, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Terpentinöl und konstatierten zunächst, dass es kein Flüssigkeitspaar giebt, welches beim Vermischen nicht Temperaturänderungen erleidet. Letztere sind bald positiv, bald negativ, ja, sie können bei demselben Paar nach den Mengenverhältnissen ihr Zeichen wechseln. Die mitgeteilten Zahlen sind nur in Form von Temperaturänderungen gegeben und lassen somit keinen Vergleich der entwickelten Wärmemengen zu; indessen mag hervorgehoben werden, dass beim Mischen gleicher Volume Alkohol und Schwefelkohlenstoff die stärkste Abkühlung (5°60), Äther und Chloroform die stärkste Erwärmung (14°4) zeigten, während Äther und Terpentinöl sich fast ohne Temperaturänderung vereinigten. Sechs Äquivalente Chloroform mit einem Äqu. Alkohol vermischt, ergaben eine Temperaturerniedrigung von 2°5; im Verhältnis von $1^1/_3$ zu 1 Äqu. erlitten die Flüssigkeiten keine Temperaturänderung und bei 1 Äq. Chloroform auf 4 Äqu. Alkohol entstand eine Temperaturerhöhung von 4°65.

Gleichzeitig mit diesen Wärmewirkungen finden Änderungen des Volums statt, welche gleichfalls bald positiv bald negativ ausfallen, d. h. je nach den Stoffen Ausdehnung oder Zusammenziehung ergeben. In den meisten Fällen ist das Volum des Gemenges kleiner, als das der Bestandteile; in einzelnen Fällen, so bei Gemengen von Alkohol und Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Schwefelkohlenstoff vergrössert sich dagegen das Volum. Man kann nicht behaupten, dass die Wärmewirkungen und Volumänderungen in erkennbarer Beziehung stehen, denn es giebt Gemenge, welche sich zusammenziehen und Wärme entwickeln, aber auch solche, welche sich zusammenziehen und dabei kälter werden, und umgekehrt.

[1]) A. ch. ph. (4) 4, 5. 1865.

Über die Ursachen dieser Erscheinungen und die Art und Weise, wie sich die Flüssigkeitsmolekeln bei der gegenseitigen Lösung beeinflussen, hat man nur Vermutungen. Eine Bedingung der Mischbarkeit ist jedenfalls die, dass die Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenzfläche kleiner wird als die lebendige Kraft der Flüssigkeitsteilchen, so dass diese die Grenzfläche ohne weiteres durchbrechen können. Ferner scheinen aber Anziehungskräfte zwischen den heterogenen Molekeln thätig zu sein, über deren Natur und Grösse nichts bekannt ist.

Auch für eine Reihe anderer Eigenschaften sind derartige Abweichungen vom Mittelwert erkannt worden; die Untersuchungen, welche sich darauf beziehen, werden in den entsprechenden Kapiteln mitgeteilt werden.

15. **Lösungen zweiter Art.** Viel grösser als die Zahl der in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeiten ist die derjenigen, welche sich nur bis zu bestimmten Grenzen gegenseitig lösen. Die Erscheinung ist immer reciprok; eine Flüssigkeit, welche eine andere teilweise lösen kann, wird auch stets von dieser in geringerer oder grösserer Menge aufgenommen. So teilt sich ein Gemenge von beliebigen Anteilen Wasser und Äther nach dem Durchschütteln in zwei Schichten, von denen die untere, wässerige 10 Proz. Äther, die obere, ätherische 3 Proz. Wasser enthält; nur wenn einer dieser Gemengbestandteile unter diese Grenzen sinkt, entsteht eine einzige Schicht.

Die Litteratur über die Eigenschaften solcher Lösungen ist äusserst dürftig. Der erste, welcher Untersuchungen nach dieser Richtung in allgemeiner Weise unternommen hat, scheint Abaschew[1]) gewesen zu sein. Da mir seine Arbeit nicht zugänglich ist, kann ich nach dem Referat[2]) nur mitteilen, dass Flüssigkeiten, die sich bei niederen Temperaturen nur teilweise lösen, dies zuweilen bei höheren Temperaturen in allen Verhältnissen thun. Von numerischen Daten, die nicht sehr genau zu sein scheinen (Äther soll z. B. gar kein Wasser lösen) führe ich folgende an:

100 Vol. Wasser lösen	9·5 Äther	100 Vol. Äther lösen	0 Wasser
	9·0 Äthylacetat	100 Vol. Äthylacetat lösen	5 Wasser
100 Vol. Alkohol (0·829)	40 Terpentinöl	100 Vol. Terpentinöl lösen	8 Alkohol
	40 Schwefelkohlenstoff	100 Vol. Schwefelkohlenstoff	7 Alkohol

Ferner hat schon Abaschew gefunden, dass die gegenseitige Lösung bald unter Erhöhung, bald unter Erniedrigung der Temperatur stattfindet.

Weitere Arbeiten, die mir leider nur in Referaten zugänglich sind, hat ein anderer russischer Forscher, W. Alexejew, publiziert.[3]) Derselbe

[1]) Rech. sur la dissol. mut. des liq. Moscou 1857. [2]) J. B. 1858, 52.
[3]) B. B. 1875, 265; 1876, 1442 u. 1810; 1879, 2172.



hat sehr verwickelte Verhältnisse gefunden; so nimmt die Löslichkeit von Amylalkohol in Wasser mit steigender Temperatur ab, während die von Wasser in Amylalkohol zunimmt; ebenso vermindert sich die Löslichkeit von Butylalkohol und Essigäther mit steigender Temperatur. Bei fortdauerndem Erwärmen zeigt sich indessen ein Minimum, über welches hinaus die gegenseitige Löslichkeit zunimmt. Phenol wird mit steigender Temperatur immer leichter löslich und mischt sich bei 80° in allen Verhältnissen mit Wasser. Gleiches tritt [1]) für die anderen Flüssigkeiten bei hohen Temperaturen ein; mit Wasser und Isobutylalkohol bei 116—123°, mit Kresol bei 118—119°, mit Anilin bei 114°. Letzteres Resultat wird in einer späteren Mitteilung [2]) dahin erweitert, dass es für alle Flüssigkeiten gilt, die sich teilweise lösen, nur Brom und Äther mit Wasser bilden eine Ausnahme, da sie sich in Dampf verwandeln, bevor vollständige Vermischung eintritt. Hierbei ist zu erinnern, dass van der Waals die vollständige Mischbarkeit aller Flüssigkeiten in bestimmten Zuständen aus seiner Theorie abgeleitet hat; er beansprucht dafür hinlänglich hohe Drucke [3]); Alexejew glaubt dagegen nach seinen Versuchen dem Druck keinen besonderen Einfluss zuschreiben zu müssen. Die ganze Angelegenheit steckt noch in ihren ersten Anfangszuständen.

Von grossem Interesse sind die Beobachtungen, welche Alexejew an der Salicylsäure gemacht hat. [4]) Dieselbe schmilzt für sich bei 151°, unter siedendem Wasser wird sie jedoch unter Wasseraufnahme flüssig und wenige Grade über 100° mit Wasser im geschlossenen Rohr erhitzt, ist diese Flüssigkeit in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Beim Erkalten scheidet sich zunächst wieder flüssige wasserhaltige Säure ab, welche unter Umständen krystallisiert. Die über 100° erhitzt gewesenen Lösungen scheiden alle bei hinreichendem Gehalt flüssige Säure aus, während die wie gewöhnlich hergestellten Lösungen krystallisierte ausscheiden; die Löslichkeit der flüssigen Säure ist dabei viel grösser. Auch sollen die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser verschiedenen Lösungen verschieden sein.

16. **Verdampfung von Flüssigkeitsgemengen.** Die drei Arten von Flüssigkeitspaaren, welche oben in bezug auf die Lösungsverhältnisse charakterisiert worden sind, zeigen sich, wenn auch nicht mit genau denselben Grenzen, auch in bezug auf die Dampfbildung verschieden. Flüssigkeiten, welche sich nicht mischen, beeinflussen sich auch in ihrer Dampfbildung nicht; wie Magnus und Regnault fanden, ist die Dampfspannung

---

[1]) Ch. Centr. 1882, 328. [2]) a. a. O. 763. [3]) a. a. O. 146.
[4]) Ch. Centr. 1882, 677 u. 763.

über solchen einfach gleich der Summe der jedem der Bestandteile bei der betreffenden Temperatur zukommenden Spannungen. Die gesättigten Dämpfe solcher Flüssigkeiten folgen also dem Daltonschen Gesetze der Partialdrucke; auch hat die eine Flüssigkeit keinen Einfluss auf den Dampf der zweiten und umgekehrt.

Die nachstehenden Tabellen aus Regnaults Bestimmungen zeigen, wie weit das Gesetz genau ist.[1])

Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Wasser.

Spannung.

Temp.	Wasser	Schwefelkohlenstoff	Summe	Gemenge	Diff.
8°85	8·48 mm	198·2 mm	197·7 mm	196·8 mm	0·9 mm
12°07	10·51	216·7	227·2	225·9	1·3
18°85	16·20	285·2	301·4	299·5	1·9
26°87	26·32	388·7	415·0	412·3	2·7

Wasser und Benzol.

Temp.	Wasser	Benzol	Summe	Gemenge	Diff.
10°10	9·23	47·0	56·2	54·9	1·3
15°26	12·91	60·5	73·4	72·3	1·1
19°8S	17·26	75·7	93·0	91·5	1·6
22°53	20·30	86·0	106·3	104·3	1·5

Die Summen der einzeln beobachteten Dampfspannungen stimmen mit den am Gemenge gefundenen bis auf etwa 1 mm überein, doch zeigen sich letztere stets etwas kleiner, entsprechend der früher mitgeteilten Thatsache, dass auch für die Dampfspannung einfacher Flüssigkeiten in Gasen ähnliche Abweichungen von gleicher Grössenordnung durch Regnault nachgewiesen worden sind.

Durch die Gültigkeit des Daltonschen Gesetzes der Partialdrucke ist das Verhalten nicht mischbarer Flüssigkeiten beim Sieden und Destillieren vollständig bestimmt. Die Temperatur des siedenden Gemenges ist diejenige, bei welcher die Summe der Dampfspannungen beider Anteile gleich dem äusseren Drucke ist, sie liegt also notwendig noch niedriger als die Siedetemperatur des flüchtigeren Bestandteils. Letztere Thatsache ist beim blossen Erhitzen des Gemenges meist nicht gut zu beobachten, da dieses leicht Siedeverzüge erleidet und heftig stösst; auch kocht häufig, wenn die flüchtigere Schicht oben liegt, diese allein. Dagegen erhält man ganz regelmässige Erscheinungen, wenn man nach Kundt[2]) die Dämpfe der einen siedenden Flüssigkeit in die andere einleitet; welche dabei als Dampf, welche als Flüssigkeit dient, ist gleichgültig. Das Mengenverhältnis der beiden Stoffe in den Dämpfen ist durch das Verhältnis der Dampfspan-

[1]) Pogg. 93, 570. 1854. [2]) Pogg. 140, 489. 1870.

nungen bei der fraglichen Temperatur bedingt. Sind p_1 und p_2 die Dampfspannungen, so verhalten sich die Volumanteile in Dampfgemengen direkt wie diese, und die Gewichtsanteile wie dieselben, multipliziert mit den Dampfdichten d_1 und d_2, so dass die überdestillierten Anteile q_1 und q_2 dem Gesetze $q_1 : q_2 = p_1 d_1 : p_2 d_2$ folgen.

Diese Beziehung ist zuerst von Gay-Lussac[1]) angedeutet und dann von Wanklyn[2]) aufgestellt worden, jedoch nicht für den Fall, für welchen sie streng gültig ist, sondern bei Gelegenheit einiger Destillationsversuche mit mischbaren Flüssigkeiten. Bald darauf gab Berthelot[3]) eine ganz ähnliche Entwicklung, die er gleichfalls auf mischbare Flüssigkeiten anwandte, welche, wie er selbst hervorhebt, dem einfachen Gesetz nicht genau folgen. Aus beiden Darlegungen geht hervor, dass nicht unter allen Umständen die leichter flüchtige Flüssigkeit zuerst übergeht; ist die Dampfdichte der schwerer flüchtigen nämlich erheblich grösser, so kann trotz des geringeren Volumanteils im Dampfe der Gewichtsanteil der grössere sein. Nachdem dann Pierre und Puchot (s. w. u.) für teilweise lösliche Flüssigkeiten die vollständige Konstanz des Verhältnisses der beiden gleichzeitig destillierenden Flüssigkeiten nachgewiesen hatten, zeigte dies A. Naumann an nicht mischbaren Flüssigkeiten und wies gleichzeitig darauf hin, dass man die Vorgänge zu einer Bestimmungsmethode der Dampfdichte benutzen könne.[4]) Sind die Dampfspannungen bekannt, so hat man $d_1 : d_2 = \frac{q_1}{p_1} : \frac{q_2}{p_2}$. Kennt man sie aber nicht, und das ist der häufigere Fall, so kann man sie aus der Differenz der Siedetemperatur des Gemenges und der des einen Bestandteils bestimmen, wenn die Dampfdrucke des letzteren (z. B. Wasser) bei beiden Temperaturen bekannt sind. Naumann fand z. B.:

	t	I	II	III
Nitrobenzol	99°	21	19·8	19·4
Äthylbenzoat	99·1	—	15·2	15·9
Naphtalin	98·8	(20)	22	18·7

In der Kolumne I stehen direkt bestimmte Dampfspannungen, unter II die aus dem Unterschiede der Siedetemperaturen und den zugehörigen Spannungen des Wasserdampfes bestimmten, unter III endlich die nach obiger Formel aus den Molekulargewichten berechneten. Die Werte sind nicht besonders genau, wie sich auch erwarten lässt, da weder die Summe der Dampfdrucke genau dem wirklich stattfindenden Dampfdruck gleich-

[1]) A. ch. ph. 49, 396. 1832. [2]) Proc. Roy. Soc. XII, 534. 1863. [3]) C. rend. 57, 430. 1863. [4]) Berl. Ber. 10, 1421, 1819, 2014, 2099. 1877; ib. 11, 33. 1878.

kommt, noch in solcher Nähe der Kondensationstemperatur die Annahme der normalen Dichte für Wasserdampf statthaft ist.

17. **Destillation teilweise mischbarer Flüssigkeiten.** Die Gesetze, welche für das gemeinsame Sieden der nicht mit einander mischbaren Flüssigkeiten gelten, finden sich zum Teil wieder bei solchen, welche sich teilweise lösen. Auch bei diesen zeigen die ausgesandten Dämpfe ein konstantes Verhältnis der Gemengteile, welches so lange unabhängig von dem Mengenverhältnis in der Flüssigkeit ist, als überhaupt noch zwei getrennte Schichten vorhanden sind. Die Destillation erfolgt gleichfalls bei unveränderlicher Temperatur, so lange die eben ausgesprochene Bedingung erfüllt ist; den nicht mischbaren Flüssigkeiten gegenüber zeigt sich aber die Temperatur höher, als sie sein müsste, wenn sie nur von der Summe der Spannkräfte der beiden Flüssigkeiten abhinge, oder, mit anderen Worten, die wirklichen Spannkräfte solcher Gemenge sind kleiner, als die Summe der Spannkräfte ihrer Bestandteile bei derselben Temperatur. Während also im ersten Falle die gemeinsame Siedetemperatur stets unterhalb der des leichter siedenden Bestandteils lag, kann sie jetzt höher als die letztere liegen, mit ihr zusammenfallen, oder wie früher, niedriger sein; letzterer Fall ist der häufigste. Höher als die Siedetemperatur der schwerer flüchtigen Flüssigkeit kann sie indessen nicht liegen. Welcher von den drei Fällen eintritt, hängt von dem Unterschiede der beiden Siedetemperaturen der Bestandteile sowie von der durch die Wechselwirkung derselben bedingten Spannkraftsverminderung ab. Im Grunde haben wir es mit nichts anderem zu thun, als mit der schon früher besprochenen Erscheinung, dass die Spannkraft eines Dampfes in einem anderen Dampfe oder Gase immer kleiner als die im leeren Raum bei gleicher Temperatur gefundene wird, nur dass die dort als leichte Trübung einer Gesetzmässigkeit auftretende Erscheinung hier quantitativ so an Bedeutung gewonnen hat, dass sie die Erscheinung selbst wesentlich modifiziert.

Die eben auseinandergesetzten Beziehungen sind ausführlich von J. Pierre und E. Puchot[1]) beobachtet und geschildert worden. Versuche wurden gemacht an Gemengen von Wasser mit Amylalkohol, Butylalkohol, Amylvalerat, Butyljodid, Äthyljodid, Butylbutyrat und Propylpropionat. In den meisten Fällen lag der Siedepunkt unter 100°, bei Wasser + Amylvalerat lag er bei 100°0 bis 100°1. Stets destillierten konstante Gemengteile der beiden Flüssigkeiten gemeinsam über, und das Verhältnis beider änderte sich ebensowenig wie die Temperatur, so lange noch beide

[1]) A. ch. ph. (IV) 26, 145. 1872.

Flüssigkeiten in der Retorte vorhanden waren. Ich gebe die von den Autoren mitgeteilten Zahlen nicht wieder, da sie nur annähernd richtig und in keine Beziehungen zu anderen Eigenschaften der Flüssigkeitsgemenge gebracht sind.

Durch eine Arbeit von D. Konowalow[1]) ist neuerdings weiteres Licht in diese Angelegenheit gebracht worden. Man kann sich nämlich fragen, wie die untere der beiden Flüssigkeiten dazu gelangt, überhaupt einen Einfluss auf die Dampfspannung auszuüben, da sie durch die obere ja gegen den Dampfraum hermetisch abgeschlossen ist. Konowalow hat nun gezeigt, *dass die bei einer bestimmten Temperatur mit A gesättigte Lösung der Flüssigkeit B dieselbe Dampfspannung bei eben dieser Temperatur besitzt, wie die mit B gesättigte Lösung der Flüssigkeit A.* Es ist also einerlei, welche von beiden Flüssigkeiten oben ist.

Der Beweis für diesen Satz ist von Konowalow sowohl experimentell wie theoretisch geführt worden. Ich gebe zunächst einige seiner Versuche wieder.

	Äther mit Wasser gesättigt	Wasser mit Äther gesättigt
Temp. 19°8	432·2	430·1
	Äther, Methylalkohol und Wasser	
	Ätherische Lösung	Wässerige Lösung
Temp. 15°6	359·1	358·5
	Äthylalkohol, Wasser und Potasche	
	Alkoholische Lösung	Wässerige Lösung
Temp. 16°7	32·35	32·5

Man kann auch prinzipiell die Notwendigkeit eines derartigen Gesetzes einsehen. Denken wir uns nämlich einen ringförmigen Hohlraum (Fig. 18), der bei a etwa eine gesättigte Lösung von Wasser in Äther, bei b eine solche von Äther in Wasser und in c den Dampf der Flüssigkeiten enthalte, so würde, falls der Dampf über a eine andere Spannung als bei b hätte, oder anders zusammengesetzt wäre, eine fortdauernde Destillation oder Diffusion von der einen Seite zur anderen stattfinden, ohne dass

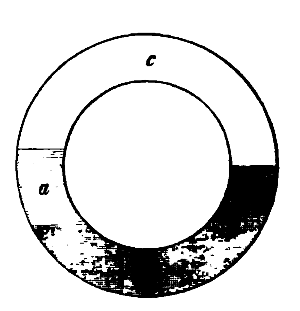


Fig. 18.

[1]) Wied. Ann. 14, 219. 1881.

jemals ein Stillstand einträte, da auch die Flüssigkeiten sich durch Diffusion immer wieder ausgleichen würden. Wir hätten also ein Perpetuum mobile, was unmöglich ist.

Durch diese Beziehung erlangt die Kenntnis der gegenseitigen Löslichkeit flüssiger Körper ein besonderes Interesse. Leider sind die Untersuchungen darüber so wenig zahlreich und eingehend, dass auf die Aufsuchung weiterer Folgerungen zunächst verzichtet werden muss.

Was die Destillation solcher Lösungen betrifft, welche durch starkes Vorwalten eines Bestandteils homogen geworden sind, so geben sie zunächst Dampfgemenge, welche beide Anteile in nahe demselben Verhältnis enthalten, wie die von den heterogenen Gemengen ausgesandten. Bei der Fortsetzung der Destillation nimmt der verhältnismässige Anteil des in geringer Menge anwesenden Bestandteils schnell ab, und es hinterbleibt bald die andere Flüssigkeit mehr oder weniger rein. Es ist dabei einerlei, ob die letztere für sich leichter oder schwerer flüchtig ist.

Am besten übersieht man die fraglichen Verhältnisse, wenn man, wie Konowalow gethan hat, die Dampfspannungen bei gleicher Temperatur als Funktion des Mengenverhältnisses in Form einer Kurve darstellt, deren Abscissen Prozente, deren Ordinaten Spannungen sind. Die beistehende Figur 19 stellt solche Kurven für das Gemenge von Wasser und Isobutylalkohol dar. Wie man sieht, erheben sich die Kurven mit steigendem Alkoholgehalt schnell bis zu einem Maximum, behalten dann einen konstanten Wert, um bei etwa 90 Proz. bis zu der Spannung des reinen Alkohols zu sinken. Zwischen 10 und 90 Prozent ist also die Beschaffenheit des Dampfes von derjenigen der Flüssigkeit unabhängig, woraus die von Pierre und Puchot beobachtete Konstanz der destillierenden Anteile unmittelbar folgt.

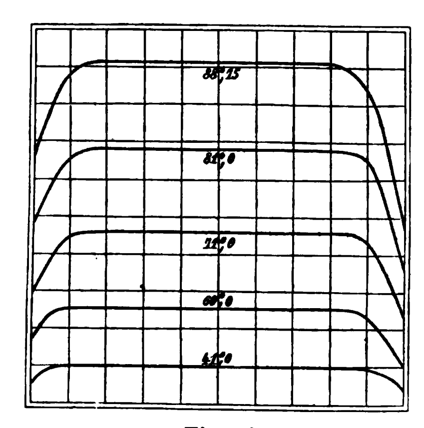


Fig. 19.

Gleichzeitig muss hieraus eine Schlussfolgerung gezogen werden, welche von Konowalow nicht direkt ausgesprochen worden ist; es müssen die Mengenverhältnisse, bei welchen je eine Flüssigkeit mit der anderen gesättigt ist, auch diejenigen sein, bei welchen die Dampfspannungskurven aus der Geraden in die gekrümmte Linie übergehen. Der Beweis dafür liegt in der oben nachgewiesenen Übereinstimmung der Dämpfe beider gesättigten Lösungen.

18. **Destillation von Flüssigkeiten, die in allen Verhältnissen mischbar sind.** Diese Operation ist eine in der chemischen Praxis äusserst häufig benutzte; sie dient ganz allgemein dazu, Flüssigkeiten von verschiedenem Siedepunkte zu trennen, indem man die einzelnen im Verlauf der Destillation bei verschiedenen Temperaturen auftretenden Destillate gesondert sammelt und sie, wenn nötig, von neuem derselben Operation unterwirft. Eine solche Trennung durch „fraktionierte Destillation“ beruht darauf, dass aus homogenen Flüssigkeitsgemengen sich Dämpfe entwickeln, welche eine andere Zusammensetzung haben, als der Rückstand, indem sie meist die flüchtigere Flüssigkeit in grösserem Anteil enthalten, als die weniger flüchtige. Durch Verdichtung des Dampfes konzentriert

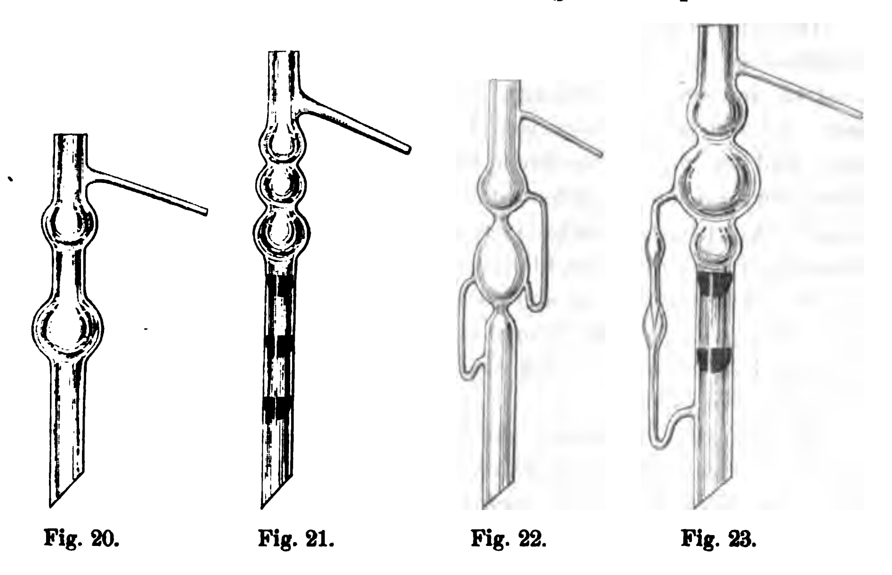


Fig. 20. Fig. 21. Fig. 22. Fig. 23.

man den flüchtigeren Anteil im Destillat und kann, indem man das Verfahren wiederholt, bis zu einer nahezu vollständigen Trennung gelangen.

Um die zeitraubenden Wiederholungen der Destillation abzukürzen, benutzt man das seit langer Zeit zu gleichem Zweck im Grossen bei der Spiritusdestillation angewandte Verfahren der teilweisen Abkühlung. Durch diese werden vorzugsweise die weniger flüchtigen Anteile des Dampfes verdichtet, so dass der nachbleibende Dampf den flüchtigeren Anteil reiner enthält. Für Destillationen im kleinen Massstabe dienen dazu in einfachster Weise Kolben mit langem Halse, oder Retorten, deren Hals man eine aufsteigende Richtung giebt. Wirksamer sind die von Wurtz (Fig. 20), Linnemann (Fig. 21), Lebel und Henninger (Fig. 22), Glinski (Fig. 23) und anderen angegebenen Destillationsröhren, insbeson-

dere sind die von Linnemann eingeführten Näpfchen von Drahtnetz, die man in den aufsteigenden Dampfstrom schaltet, von wesentlichem Vorteil für die Vollständigkeit der Trennung. Bei all diesen Vorrichtungen wird indessen nur Luftkühlung benutzt, so dass die Temperatur, bei welcher die Dämpfe den Apparat verlassen, einigermassen von der Geschwindigkeit der Destillation abhängig ist. Warren de la Rue führt deshalb die Dämpfe erst durch ein aufsteigendes Schlangenrohr, welches in einem Bade von bestimmter Temperatur liegt.[1]) Mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln des Laboratoriums kann man dasselbe erreichen, wenn man die Dämpfe erst durch einen aufsteigenden Kühler von bestimmter Temperatur führt, ehe man sie verdichtet.

Die gemeinsame Dampfspannung von Flüssigkeiten, welche in allen Verhältnissen in einander löslich sind, folgt nicht mehr den einfachen Gesetzen der anderen Gemenge, sondern zeigt sehr wechselnde Verhältnisse, die von der gegenseitigen Einwirkung der Flüssigkeiten auf einander und auf die entstandenen Dämpfe herrühren. Es mag von vornherein hervorgehoben werden, dass zwischen den Dämpfen selbst keine erkennbare Wechselwirkung stattfindet; schon Bineau hat gefunden,[2]) dass die Dampfdichte der wässerigen Salzsäure von 22 Proz. Gehalt, welche sich unverändert destillieren lässt, keine Kontraktion zwischen Wasserdampf und Chlorwasserstoffgas erkennen lässt; beide gasförmigen Körper mischen sich also wie zwei indifferente Gase, ohne in Verbindung zu treten.

Wenn man, wie früher, die Dampfspannungen als Funktionen des Prozentgehaltes in Form von Kurven veranschaulicht, so lassen sich Übergänge von dem Typus der nicht vollständig mischbaren Flüssigkeiten (Fig. 18) bis zu einem entgegengesetzten wahrnehmen. Die gemeinsame Dampfspannung erreicht niemals die Summe der Einzelspannungen mehr, sie braucht auch nicht zwischen dieser und der höheren oder niederen zu liegen, obwohl der Fall häufig vorkommt, sondern sie kann sogar beträchtlich unter den Wert herabgehen, welchen die kleinere Einzelspannung hat. Ich gebe aus Konowalows Messungen[3]) die charakteristischen Kurventypen wieder. Unmittelbar an die Formen der Isobutylalkohol-Wassermischungen schliessen sich die von Propylalkohol und Wasser. Die beiden Bestandteile lösen sich in allen Verhältnissen, ein horizontaler Teil der Kurve, in welchem die Dampfspannung von der Zusammensetzung unabhängig ist, kann sich also nicht ausbilden, wohl aber zeigt sich zwi-

---

[1]) L. A. Suppl. 4, 51. 1865.
[2]) Ann. ch. ph. 68, 422. 1838.
[3]) Wied. 14, 34, 1881.

schen 70 und 80 Proz. Alkohol ein Maximum der gemeinsamen Spannung. Beim Äthylalkohol ist ein Maximum nicht mehr vorhanden, die Kurve zeigt sich aber noch nach oben konvex (Fig. 25). Auch diese Eigenschaft verschwindet beim Methylalkohol (Fig. 26), und bei der Ameisensäure erscheint endlich das entgegengesetzte Extrem (Fig. 27): die Kurve wendet

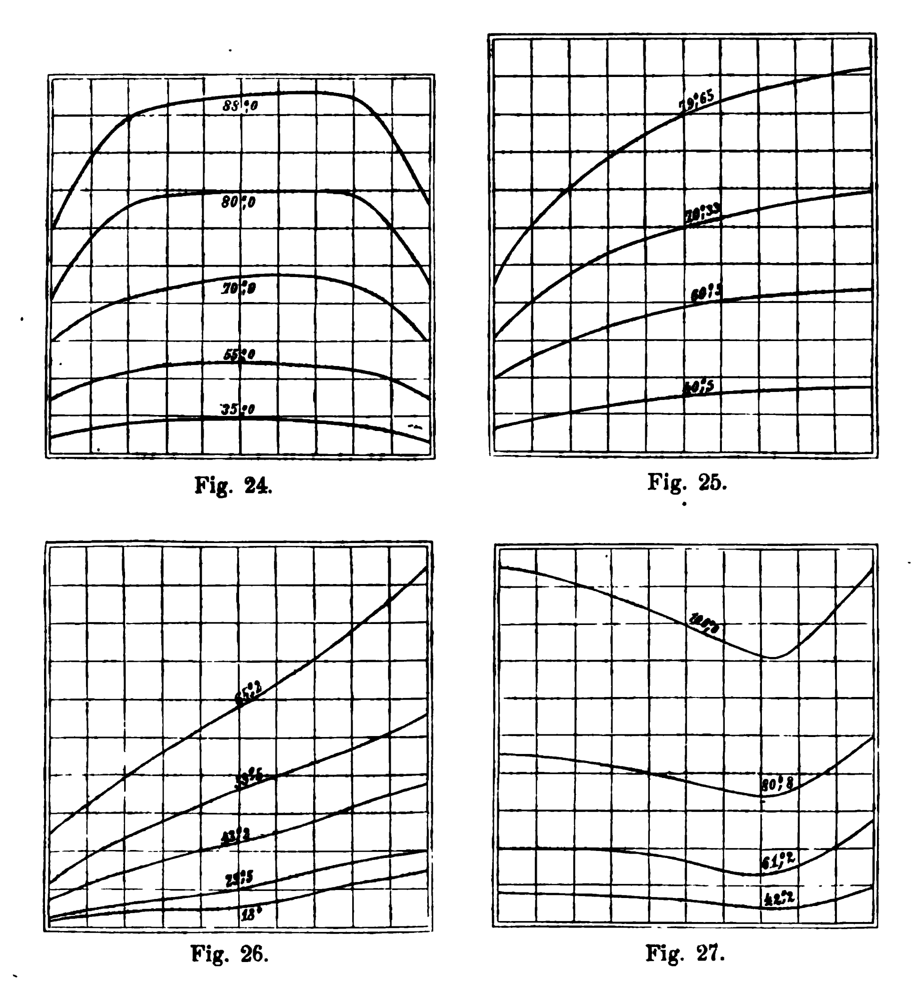


Fig. 24. Fig. 25.

Fig. 26. Fig. 27.

ihre Konvexität nach unten und hat ein Minimum bei etwa 70 Proz. Ameisensäure, d. h. die Spannung des Gemenges bleibt unter allen Umständen niedriger, als die jedes Bestandteils und hat für ein bestimmtes Verhältnis den kleinsten Wert.

Aus diesen Beziehungen lassen sich nun Schlüsse auf das Verhalten der Gemenge beim Destillieren ziehen. Solche, die dem Typus Propyl-

alkohol-Wasser entsprechen, die also ein Maximum der Spannkraft besitzen, werden beim Beginn der Destillation Dämpfe geben, welche den Mengenverhältnissen, unter denen das Maximum eintritt, nahe stehen, während der Rückstand sich davon entfernt. Wiederholt man die Destillation, so gelangt man schliesslich dazu, ein niedrig siedendes Destillat mit höchster Dampfspannung zu isolieren, während diejenige Flüssigkeit zurück bleibt, welche in bezug auf das Verhältnis mit maximaler Dampfspannung im Überschuss vorhanden war. Destilliert man z. B. ein Gemenge von 50 Proz. Propylalkohol und 50 Proz. Wasser, so erhält man ein an Propylalkohol reicheres Destillat, und nach wiederholten Operationen schliesslich ein niedrig und konstant siedendes Gemenge mit 75 Proz. Alkohol, während Wasser zurück bleibt. Propylalkohol von 90 Proz. giebt ein 75 prozentiges Destillat und reinen Propylalkohol im Rückstande. Man übersieht die obwaltenden Verhältnisse gleichfalls, wenn man sich vergegenwärtigt, dass jedes Gemenge von Propylalkohol und Wasser leichter siedet, als beide Bestandteile für sich, und am leichtesten das mit 75 Proz. Propylalkohol, welches die höchste Dampfspannung hat; durch Fraktionieren muss eben dies Gemenge isoliert werden.

Der Fall, welcher durch Äthyl- resp. Methylalkohol und Wasser repräsentiert wird,. gestattet im allgemeinen eine vollständige Trennung durch fraktionierte Destillation, weil die Siedepunkte aller Gemenge zwischen denen der Bestandteile liegen. Doch lässt sich übersehen, dass es viel leichter ist, Wasser durch Destillieren von Alkohol zu befreien, als umgekehrt, weil, wie die Form der Kurve anzeigt, ein kleiner Gehalt des Wassers an Alkohol einen viel grösseren Einfluss auf den Dampfdruck und daher den Siedepunkt hat, als ein kleiner Wassergehalt im Alkohol.

Die Ameisensäure stellt schliesslich den Fall stärkster gegenseitiger Beeinflussung der Bestandteile dar; die Spannkräfte der Gemenge liegen alle unterhalb, die Siedetemperaturen also oberhalb der den Bestandteilen eigenen, und naturgemäss existiert daher ein Gemenge mit niedrigster Spannkraft und höchster Siedetemperatur. Bei der Destillation wird dieses stets den Rückstand zu bilden streben, während je nach dem Mengenverhältnis Wasser mit wenig Ameisensäure (bei verdünnten Lösungen) oder fast reine Ameisensäure destilliert; ein Gemenge in den Verhältnissen, welches dem Maximum der Siedetemperatur entspricht, lässt sich ebensowenig durch Destillation scheiden, wie das beim Propylalkohol auftretende mit minimaler Siedetemperatur.

19. **Wässerige Säuren von konstantem Siedepunkt.** Letztere Thatsache war für eine Anzahl anderer Säuren schon lange bekannt; Roscoe

hat sie eingehender studiert.[1]) Man hat derartige wässerige Säuren früher für bestimmte Hydrate, $HCl + 8\,H_2O$, $HNO_3 + 3\,H_2O$ u. s. w. gehalten; Roscoe zeigte indessen, dass weder der Gehalt einer einfachen atomistischen Formel entspricht, noch bei Veränderung des Druckes derselbe bleibt. Salpetersäure verhielt sich so, dass zwar beim Destillieren jede stärkere oder schwächere Säure schliesslich einen gleichen Rückstand von maximaler Siedetemperatur gab, derselbe enthielt aber, als das Sieden bei etwa 75 mm Druck stattfand, 66·7, bei 760 mm 68·0, bei 1200 mm 68·6 Proz. HNO_3. Gleiche Zahlen wurden erhalten, als ein trockener Luftstrom bei 60° und 100° durch die Säure geleitet wurde; bekanntlich ist dieser Vorgang äquivalent einem Sieden bei derselben Temperatur, indem der Partialdruck der in der Luft verdampfenden Flüssigkeit dem ganzen Druck gleich ist, unter welchem bei der betreffenden Temperatur das Sieden eintritt.

Dasselbe findet bei Chlorwasserstoffsäure statt,[2]) nur nimmt der Säuregehalt des Rückstandes mit steigender Temperatur und steigendem Druck ab, von 23·2 Proz. bei 5 cm. Druck bis 20·24 bei Atmosphärendruck und 18 Proc. bei 180 cm. Ebenso verhält sich Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure. Fluorwasserstoffsäure lässt dagegen ebenso wie Salpetersäure bei höherer Temperatur einen stärkeren Rückstand, als bei niederer.

Die Verhältnisse sind vollkommen entsprechend den von Konowalow an der Ameisensäure beobachteten; die konstant siedenden Säuren sind Gemenge, für welche der Dampfdruck ein Minimum und der Siedepunkt ein Maximum ist. Dieses Verhältnis verschiebt sich bei Salpetersäure und Flusssäure bei steigendem Druck nach der Seite der stärkeren Konzentrationen, bei Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure nach der entgegengesetzten Seite. Es wäre denkbar, dass es Flüssigkeitskombinationen gäbe, bei welchen das Minimum des Dampfdrucks unabhängig von der Grösse desselben stets auf den gleichen Prozentgehalt trifft; solche Kombinationen würden auch bei verschiedenem Druck und verschiedener Temperatur keine Änderungen in der Zusammensetzung des nachbleibenden Anteiles erkennen lassen.

20. **Lösungen fester Körper in Flüssigkeiten.** Zwischen festen und flüssigen Körpern finden häufig Wechselwirkungen der Art statt, dass beide sich zu einer homogenen Flüssigkeit vereinigen; man sagt dann, der feste Körper ist in der Flüssigkeit löslich. Die Menge des ersteren kann von Null ab eine beliebige sein, jedoch nur bis zu einer bestimmten

[1]) L. A. 116. 203. 1860. [2]) Roscoe und Dittmar L. A. 112, 327. 1859.

Grenze, über welche hinaus die entstandene Lösung keinen weiteren Einfluss auf den festen Körper hat; eine solche Lösung heisst **gesättigt**. Sie ist das jedoch nur für eine bestimmte Temperatur; bei Änderungen der letzteren scheidet sich entweder etwas von dem Gelösten wieder aus, oder die Flüssigkeit erlangt die Fähigkeit, noch mehr zu lösen. Ersteres ist im allgemeinen die Folge von Erniedrigung, letzteres von Erhöhung der Temperatur, doch sind Ausnahmen von dieser Regel nicht selten.

Man erhält Lösungen, welche für eine bestimmte Temperatur gesättigt sind, auf zweierlei Art. Entweder bringt man die Flüssigkeit und den festen Körper (letzteren am besten in möglichst feinpulveriger Gestalt) zusammen und erhält sie so lange unter häufigem Umschütteln bei konstanter Temperatur, bis der Gehalt der Lösung nicht mehr zunimmt. Oder man löst bei einer anderen Temperatur von dem Körper mehr auf, als er bei der fraglichen Temperatur enthalten kann, und lässt die Lösung bei der letzteren so lange stehen, bis ihr Gehalt nicht mehr abnimmt. Gay-Lussac, dem wir die ersten systematischen Versuche[1]) über diesen Gegenstand verdanken, hat festgestellt, dass beide Methoden bei richtiger Anwendung durchaus übereinstimmende Resultate geben. In den Kellern der Pariser Sternwarte, deren Temperatur ohne merkliche Schwankung stets 11°67 beträgt, ergab eine Salpeterlösung nach der ersten Methode 22·22, nach der zweiten 22·24 Prozent Salz; Natriumsulfat gab 10·14, resp. 10·11 Prozent.

Abweichungen treten scheinbar bei beiden Methoden auf, wenn sie nicht richtig gehandhabt werden. Viele Stoffe lösen sich so langsam auf, dass man sehr lange Zeit warten muss, bis Sättigung eingetreten ist; die erste Methode ist also geneigt, zu niedrige Zahlen zu geben. Umgekehrt erhält man nach der zweiten leicht zu hohe Zahlen, da Lösungen unter Umständen mehr von dem festen Körper enthalten können, als den normalen Verhältnissen entspricht. Man nennt solche Lösungen übersättigt; sie befinden sich bei Gegenwart des festen Körpers nicht in einem stabilen Zustande, sondern scheiden so lange feste Substanz aus, bis der normale Sättigungszustand erreicht ist. Ist die feste Substanz nicht zugegen, so können sich derartige übersättigte Lösungen unter Umständen unbestimmt lange halten, ohne Festes auszuscheiden; man muss also festhalten, dass man von einem Sättigungszustande nur mit bezug auf die Gegenwart eines bestimmten festen Körpers sprechen darf.

21. **Homogenität der Lösungen.** Gelegentlich ist die Frage aufgeworfen worden, wie weit eine Lösung von bestimmter Zusammensetzung

---

[1]) Ann. chim. phys. 11, 296. 1819.



unter dem Einfluss der Schwere homogen bleibe. Speziell hat Beudant, gestützt auf die Thatsache, dass sich aus gesättigten Lösungen, die in einem Schranke aufbewahrt wurden, Krystalle abgeschieden hatten,[1]) geschlossen, dass die schwereren Salzteilchen allmählich zu Boden sinken. Gay-Lussac wies nach, dass in 2 m langen Röhren, welche 6 Monate im Keller der Pariser Sternwarte aufrecht gestanden hatten, keine solche Scheidung eingetreten war; der obere Teil der Lösung hatte genau dieselbe Zusammensetzung, wie der untere. Später ist dies Resultat von Bischof wieder in Zweifel gezogen worden,[2]) ohne dass jedoch dessen Versuche einwurfsfrei sind. Lieben konnte denn auch in der Folge zeigen,[3]) dass eine solche Trennung weder bei den Lösungen fester Körper, noch auch bei Gaslösungen eintritt; es ist daher unzweifelhaft, dass homogene Lösungen durch die Schwere nicht verändert werden.

Anders ist es, wenn verschiedene Teile einer homogenen Lösung verschiedene Temperatur haben; alsdann findet allerdings eine Änderung der gleichförmigen Verteilung statt. Die Thatsache ist zuerst von K. Möller beobachtet und darnach von Ch. Soret[4]) ausser Zweifel gestellt worden. In einer Röhre wurde das obere Ende konstant auf 80°, das untere auf 20° gehalten; die darin enthaltenen Lösungen zeigten nach 50—56 Tagen folgende Gehalte in 100 Teilen:

Chlorkalium

Warm	Kalt	Verhältnis
23·19	24·89	0·0680
16·71	17·94	0·0684
11·85	12·52	0·0541
9·83	10·54	0·0679

Unter „Verhältnis" steht der Unterschied der Gehalte beider Lösungen dividiert durch den der kälteren Lösung. Wie man sieht, ist der Quotient nahezu konstant (die dritte Reihe enthält wahrscheinlich einen Versuchsfehler). Gleiche Resultate ergaben sich für Chlornatrium, Chlorlithium und Salpeter, indem bei allen der kältere Anteil die grössere Salzmenge enthielt. Möller teilt im Gegensatz dazu mit, dass bei Natriumsulfat sich die Lösung im wärmeren Anteil konzentrirt.

22. **Einfluss des Drucks auf die Löslichkeit.** Favre hatte angegeben, dass der Druck nur insofern die Löslichkeit beeinflusse, als er eine Temperaturerhöhung bewirke. Im Gegensatz dazu stellte K. Möller[5]) fest, dass ein solcher Einfluss unabhängig von Temperaturänderungen besteht,

---

[1]) Ann. ch. ph. 8, 15. 1819. [2]) Lehrb. der chem. u. phys. Geologie, II, 1712. [3]) L. A. 101, 77. 1857. [4]) Arch. ph. nat. (3) 2, 48. 1879 und Ann. ch. ph. (5) 22, 293. 1881. [5]) Pogg. 117, 386. 1862.

welcher bald die Löslichkeit vermehrt, bald sie vermindert. Aus seinen Versuchsdaten gebe ich die nachstehende Uebersicht, in welcher M die in 100 Teilen Wasser gelöste Salzmenge, p den Druck und t die Temperatur bedeuten:

Chlornatrium

	M					
t:	0°	9°	15°	20°	25°	30°
p = 1	35·59	35·72	35·70	35·78	35·81	36·01
20	35·79	35·84	35·84	35·82	35·99	36·10
40	35·95	—	35·87	—	—	—

Natriumsulfat

t:	0°	15°
p = 1	4·60	12·76
20	4·74	11·88
30	—	11·77
40	—	11·53

Kaliumsulfat

	0°	15°5	16°2
p = 1	7·31	10·19	10·32
20	7·68	10·43	10·54
30	7·69	—	—

Während beim Chlornatrium und Kaliumsulfat die Löslichkeit mit dem Druck zunimmt, vermindert sie sich beim Natriumsulfat durch steigenden Druck. Ausserdem ist beim Chlornatrium zu bemerken, dass der Einfluss des Druckes um so geringer wird, je höher die Temperatur ist.

Aehnlich sind die Resultate, welche Sorby[1]) erhielt; ein Fortschritt zeigt sich aber insofern, als er die Zu- resp. Abnahme der Löslichkeit bei steigendem Druck mit den Volumänderungen in Zusammenhang brachte, welche bei der Ausscheidung der Salze aus ihren Lösungen stattfinden. Ist die Auflösung des Salzes von Ausdehnung begleitet, wie beim Salmiak, also die Ausscheidung mit Kontraktion verbunden, so nimmt die Löslichkeit ab, wenn das Volum durch äusseren Druck vermindert wird; findet dagegen, wie in den meisten Fällen, bei der Auflösung eine Kontraktion, bei der Ausscheidung also eine Ausdehnung statt, so nimmt mit wachsendem Druck die Löslichkeit zu. Sorby bestätigt diese Sätze einerseits am Chlorammonium, von welchem eine bei 20° gesättigte Lösung bei 164 Atm. Druck 1·045 Prozent des gelösten Salzes verlor, andererseits an Chlornatrium, Kupfersulfat und anderen Salzen, welche nachstehende Resultate ergaben:

	a	b	c	d
Chlornatrium	13·57	97	0·407	0·419
Kupfersulfat	4·83	60	1·910	3·183
Ferridcyankalium	2·51	86	0·288	0·335
Kaliumsulfat	31·21	63	1·840	2·914
Ferrocyankalium	8·90	66	1·640	2·845

[1]) Proc. Roy. Soc. 12, 538. 1863 cit. aus Jahresber. 1863, 94.

Die Spalten bedeuten der Reihe nach a die Ausdehnung, welche die Salze beim Auskrystallisieren aus einer gesättigten Lösung zeigen, das Volum des krystallisierten Salzes = 100 gesetzt; b den Druck in Atmosphären; c die prozentische Zunahme (ursprünglich gelöstes Salz = 100) der Löslichkeit bei diesem Druck; d die entsprechende Zunahme für den Druck von 100 Atm. Sorby berechnet eine weitere Spalte, die mechanische Kraft ausdrückend, welche beim Auskrystallisieren von 1 Proz. Salz frei wird; da mir aber die Ableitung dieser Grösse aus dem Referat nicht klar ist, so verzichte ich auf deren Wiedergabe.

Im allgemeinen ist nach Sorby die Aenderung der Löslichkeit durch Druck der Volumänderung bei der Ausscheidung und dem Druck direkt, dem „mechanischen Äquivalent der Krystallkraft" umgekehrt proportional, so dass die gelöste Salzmenge $= S + \frac{pc}{m}$ gesetzt wird, wo p der Druck, c die Volumänderung bei der Ausscheidung des Salzes und m eine Funktion des mechanischen Äquivalents der Krystallkraft ist. Eine Prüfung dieser Formel steht noch aus; mit den oben referierten Bestimmungen Möllers scheint sie in bezug auf den Einfluss des Druckes nicht zu stimmen, indessen müssen die Versuche noch weit zuverlässiger in bezug auf die numerischen Daten sein, bevor so feine Unterschiede sicher festgestellt werden können. — Auch stimmt die von Möller beobachtete Löslichkeitsabnahme beim Natriumsulfat nicht mit Sorbys Regel überein, da dieses Salz sich gleichfalls unter Kontraktion in Wasser löst.

23. **Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit.** Die Kenntnis der Thatsache, dass die Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten von der Temperatur in hohem Masse abhängig ist, reicht so weit zurück, dass ihr Entdecker sich schwerlich wird feststellen lassen. Eine wissenschaftliche Untersuchung dieses Einflusses findet sich indessen erst 1819 in einer Abhandlung von Gay-Lussac[1]) ausgeführt, aus deren allgemeinen Resultaten in bezug auf Sättigung und Homogenität bereits oben einiges mitgeteilt worden ist. Was speziell die Frage über den Einfluss der Temperatur anlangt, so verzichtet Gay-Lussac auf dessen mathematischen Ausdruck und begnügt sich mit einer graphischen Darstellung, in welcher die Temperaturen als Abscissen, die von 100 Teilen Wasser gelösten Salzmengen als Ordinaten einer Kurve funktionieren. Aus der Darstellung ergiebt sich, dass im allgemeinen die Löslichkeitskurven als gekrümmte, gegen die Abscissenaxe konvexe Linien auftreten; es ist daraus zu schliessen, dass die Löslichkeit im allgemeinen schneller wächst, als

---

[1]) Ann. chim. phys. 11, 296. 1819.

die Temperatur. Einige der untersuchten Salze geben einen nahezu geradlinigen Verlauf der Löslichkeitskurve, wie Chlorkalium, Chlorbaryum, Kalium- und Magnesiumsulfat.

Die Löslichkeit des Natriumsulfats zeigt ein ganz abnormes Verhalten, indem sie bis 33° wie gewönlich ansteigt, dort aber umkehrt und bis 103°17, dem Siedepunkt der gesättigten Lösung, abnimmt. Man erklärt diese Erscheinung dadurch, dass das Salz bei niederen Temperaturen als Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$, bei höheren Temperaturen als wasserfreies Salz gelöst sei, da eine bei 33° gesättigte Lösung beim Erkalten ersteres Salz abscheidet, beim Erwärmen letzteres. Indessen ergiebt sich aus den Versuchen von Wüllner über die Dampfspannung der Lösungen des Natriumsulfats (s. w. u.), dass keineswegs bei 33° ein singulärer Punkt in bezug auf diese zu entdecken ist, was doch vorauszusetzen wäre, falls die obige Annahme zuträfe. Rationeller scheint mir die Erwägung, welche bereits oben angedeutet wurde, dass nämlich ein Sättigungszustand nur in bezug auf einen bestimmten festen Körper existiert. Die beiden Teile der Löslichkeitskurven würden somit der Sättigung in bezug auf Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$, und auf wasserfreies Sulfat entsprechen; da ersteres Salz über 33° nicht existenzfähig ist, und letzteres in Berührung mit seiner Lösung unter 33° sich in das Salz $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ verwandelt, so sind beide Kurven eben nur bis 33° verfolgbar, wo sie sich schneiden. Diese Anschauung, nach welcher in der wässerigen Lösung kein bestimmtes Hydrat zu existieren braucht, stimmt mit den erwähnten Versuchen Wüllners wie auch mit denen von Rüdorff (s. w. u.) überein, nach welchen das Natriumsulfat als wasserfreies Salz den Gefrierpunkt der Lösung bestimmt. Die für diese Anschauungsweise erforderliche Annahme, dass die Löslichkeit unter Umständen mit steigender Temperatur abnehmen könne, steht keineswegs allein da; schon Dalton wusste, dass Kalk sich in heissem Wasser weniger leicht löst, als in kaltem.

Die zweite Abhandlung, welche Gay-Lussac am Schlusse seiner ersten anzeigte, ist nie erschienen, und die ganze Frage ruhte längere Zeit. Im Jahre 1843 nahm Poggiale die Bestimmungen der Löslichkeit wieder auf[1]) und gab für 16 Salze die Zahlen von 10 zu 10 Grad; irgend welche allgemeineren Ergebnisse lassen sich daraus nicht ziehen. Dasselbe gilt für spätere Bestimmungen von Alluard[2]) über 7 weitere Salze. In ausgedehnter Weise untersuchte dann Mulder dasselbe Problem, über welches er eine Monographie[3]) publizierte, welche mir leider nicht zugänglich ist.

---

[1]) A. ch. ph. 8, 463. 1843. [2]) C. rend. 59, 500. 1864. [3]) Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig geboonden water, Rotterdam 1864.



Auch von Kremers besitzen wir zahlreiche Bestimmungen,[1]) sowie vereinzelte von verschiedenen Autoren. Die erhaltenen Zahlenwerte haben kein unmittelbares Interesse, da sich irgendwelche Beziehungen stöchiometrischer Art aus ihnen bisher nicht haben ermitteln lassen; ich verzichte umsomehr auf ihre Wiedergabe, als sie sich in allgemein zugänglichen Werken (z. B. Gmelins Handbuch) vorfinden, und weiter unten graphische Darstellungen für eine Anzahl der wichtigsten Salze mitgeteilt sind.

Will man den Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit in algebraischer Form darstellen, so bietet sich zunächst die gewöhnliche Interpolationsgleichung $l = a + bt + ct^2 + dt^3 + \ldots$ dar, welche bis zu jedem beliebigen Grade der Annäherung gebracht werden kann; über die Natur der Erscheinung sagt sie nichts aus. In Fällen, wo die Löslichkeitskurve sich aus mehreren Stücken zusammensetzt, ist eine entsprechende Anzahl von Gleichungen zu entwickeln. Einen allgemeinen Ausdruck für die Beziehung zwischen Temperatur und Löslichkeit suchte Nordenskjöld[2]) zu schaffen. Da die Löslichkeit bei steigender Temperatur im allgemeinen schneller zunimmt, als die letztere, so nimmt der Autor an, dass die Zunahme der bereits gelösten Salzmenge S proportional sei. Dadurch wird $dS = S \cdot b\,dt$, wo t die Temperatur und b eine Konstante ist, und durch Integration erhält man $\log S = a + bt$. Es zeigt sich nun, dass ein derartiger Ausdruck die Löslichkeit zwar annähernd, aber nicht ganz genau wiedergiebt; führt man noch eine weitere Konstante ein, so hat man $\log S = a + bt + ct^2$, eine Formel, durch welche die Versuche sich vollständig exakt darstellen lassen. Ich gebe von den Tabellen folgende wieder, um die thatsächlich meist vortreffliche Uebereinstimmung zur Anschauung zu bringen; die Salzmengen sind auf Wasser = 1 bezogen, die Temperaturen alle durch 100 dividiert, so dass $\vartheta = \frac{t}{100}$ zu setzen ist.

Natriumnitrat

$\log S = -0.1364 + 0.3892\,\vartheta - 0.0030\,\vartheta^2$

t	ber.	beob.
0·0	0·730	0·730
13·9	0·827	0·816
44·65	1·087	1·105
60·65	1·255	1·255
99·9	1·773	1·736
119·7	2·114	2·114

Kaliumsulfat

$\log S = -1.1061 + 0.8117\,\vartheta - 0.3245\,\vartheta^2$

t	ber.	beob.
0·0	0·078	0·078
15·65	0·103	0·103
28·1	0·125	0·128
47·0	0·160	0·160
70·2	0·201	0·203
98·0	0·239	0·239

[1]) Pogg. 97, 1. 1856, ib. 99, 25. 1856 u. ff.

[2]) Pogg. 136, 309. 1869.

Für die übrigen von Nordenskjöld berechneten Salze sind die Formeln:

KNO_3	$Lg\,S = -0\cdot8755 + 0\cdot2003\,\vartheta - 0\cdot7717\,\vartheta^2$
BaN_2N_6	$-1\cdot2793 + 1\cdot2495\,\vartheta - 0\cdot4307\,\vartheta^2$
$KClO_3$	$-1\cdot4776 + 1\cdot7834\,\vartheta - 0\cdot5555\,\vartheta^2$
K_2CrO_4	$-0\cdot2219 + 0\cdot1741\,\vartheta - 0\cdot0445\,\vartheta^2$
NaCl	$-0\cdot4484 + 0\cdot0105\,\vartheta + 0\cdot0319\,\vartheta^2$
KCl	$-0\cdot5345 + 0\cdot3790\,\vartheta - 0\cdot0900\,\vartheta^2$
NH_4Cl	$-0\cdot5272 + 0\cdot5483\,\vartheta - 0\cdot1732\,\vartheta^2$
$BaCl_2$	$-0\cdot5084 + 0\cdot3413\,\vartheta - 0\cdot0658\,\vartheta^2$

Es liegt die Frage nahe, wie weit man die Einführung der willkürlichen, vom Gefrierpunkt des Wassers gezählten Temperatur in die Formel rechtfertigen kann, und man muss in der That zugeben, dass dadurch die allgemeine Bedeutung der Formel mit 3 Konstanten geschädigt worden ist. Doch lässt sich absehen, dass etwa die Zählung von einem anderen Ausgangspunkt ab oder der Ersatz durch $\log S = \alpha + \beta\,(t + \Delta)$, wo Δ der neue Ausgangspunkt ist, für die einfachere Formel nicht andere Resultate geben wird, da sie sich auf die frühere Form reduzieren lässt: $\log S = (\alpha + \beta\Delta) + \beta t$. Somit bleibt dem Ausdruck von Nordenskjöld nur die Bedeutung einer empirischen Interpolationsformel.

24. **Einfluss der Natur des Lösungsmittels und des Gelösten.** Die Frage, inwiefern die Löslichkeit von der chemischen Natur des gelösten Körpers wie des Lösungsmittels abhängt, hat bisher eine ausreichende Antwort nicht gefunden. Im allgemeinen lässt sich sagen, dass die Löslichkeit einigermassen durch die chemische Analogie beider bestimmt wird. In Wasser lösen sich die vom „Wassertypus“ ableitbaren Verbindungen, speziell Hydroxylverbindungen, meist mehr oder weniger gut auf, so die Alkohole und organischen Säuren; dabei nimmt die Löslichkeit in dem Masse ab, wie sich Kohlenstoff und Wasserstoff in der Verbindung anhäufen. So sind die vier ersten Glieder der Fettsäurereihe in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, und die höheren Glieder zeigen eine zunehmend geringere Löslichkeit. Gleiches gilt für die entsprechenden Alkohole. Die aromatischen Säuren und Alkohole sind, ihrem höheren Kohlenstoffgehalt entsprechend, in Wasser viel schwerer löslich. Während ferner Benzol, C_6H_6, unlöslich ist, löst sich Phenol, $C_6H_5(OH)$, schon zu etwa 2 Prozent in Wasser auf, Hydrochinon und die isomeren Verbindungen $C_6H_4(OH)_2$ lösen sich ziemlich reichlich und Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$ in beinahe allen Verhältnissen in Wasser.

Ebenso zeigen sich die Alkohole aller Art sämtlich in gewöhnlichem Alkohol, die organischen Säuren, wie es scheint, auch ohne Ausnahme in Essigsäure löslich. Alle Kohlenwasserstoffe lösen sich mehr oder weniger

reichlich in Benzol. Mehr als diese Allgemeinheiten lässt sich indessen kaum über die hier obwaltenden Verhältnisse aussagen, da dieselben quantitativ nur in geringstem Masse erforscht sind.

Was das am genauesten untersuchte Gebiet, die Löslichkeit der Salze in Wasser betrifft, so lassen sich auch da nur gewisse allgemeine Beziehungen, keineswegs aber quantitative Gesetze aussprechen. Die analogen Verbindungen verwandter Elemente ordnen sich in bezug auf Löslichkeit häufig in die direkte oder inverse Reihe der Atomgewichte; so nimmt in der Reihe Ba, Sr, Ca, Mg die Löslichkeit der Sulfate, Chloride und Nitrate zu, die der Hydroxyde ab, so zeigen die Jodide, Bromide und Chloride beim Kalium abnehmende, beim Blei zunehmende Löslichkeit. Ähnliche Beziehungen lassen sich in grosser Zahl ausfindig machen, doch bleibt ihre Formulierung zu Gesetzen so lange aussichtslos, als das Gesetz des Einflusses der Temperatur auf die Löslichkeit nicht ermittelt ist. Eine Anschauung für die ausserordentliche Komplikation der Frage gewähren die Versuche von Kremers,[1]) Beziehungen zwischen der Löslichkeit und den übrigen Eigenschaften der Salze zu finden; der Autor kommt trotz des besten Willens dazu beständig zu dem Schlusse, dass die für einzelne Fälle ermittelten Relationen auf analoge Fälle bald anwendbar sind, bald nicht.

Der Grund, weshalb die sonst an jeder gut untersuchten Eigenschaft sich ergebenden stöchiometrischen Beziehungen sich bei den Werten der Löslichkeit nicht haben allgemein auffinden lassen, liegt wahrscheinlich in dem früher betonten relativen Charakter der Löslichkeit selbst, die nicht nur durch die chemische Natur des Gelösten und des Lösungsmittels, sondern auch noch durch die Beschaffenheit des mit der Lösung in Berührung stehenden ungelösten Anteils bedingt ist. Weiteres darüber bringt der Paragraph über übersättigte Lösungen. Ändert nun mit veränderter Temperatur der feste Körper seine Beschaffenheit, z. B. seinen Krystallwassergehalt, so ist die Löslichkeit bei Gegenwart dieses veränderten Körpers gar nicht mehr vergleichbar mit der früheren, wie dies oben am Glaubersalz entwickelt wurde, und die Vergleichbarkeit mit anderen, analogen Stoffen ist noch mehr in Frage gestellt.

Die nachfolgenden Tafeln 28—32 stellen die Löslichkeitsverhältnisse einer Anzahl Salze in der Weise dar, wie sie schon von Gay-Lussac angewendet worden ist, indem die Temperaturen als Abscissen, die von 100 Teilen Wasser gelösten Mengen des wasserfreien Salzes als Ordinaten der „Löslichkeitskurven“ verzeichnet worden sind.

---

[1]) Pogg. 92, 497. 1854, ib. 94, 87 u. 255. 1855 u. ff.

25. Volumverhältnisse der Lösungen. In bei weitem den meisten Fällen ist die Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit mit Volumverminderung verbunden, die entstandene Lösung hat ein kleineres Volum, als die Summe der Volume von festem Körper und Lösungsmittel beträgt, gleiche Temperatur vorausgesetzt. Auch hier sind es na-

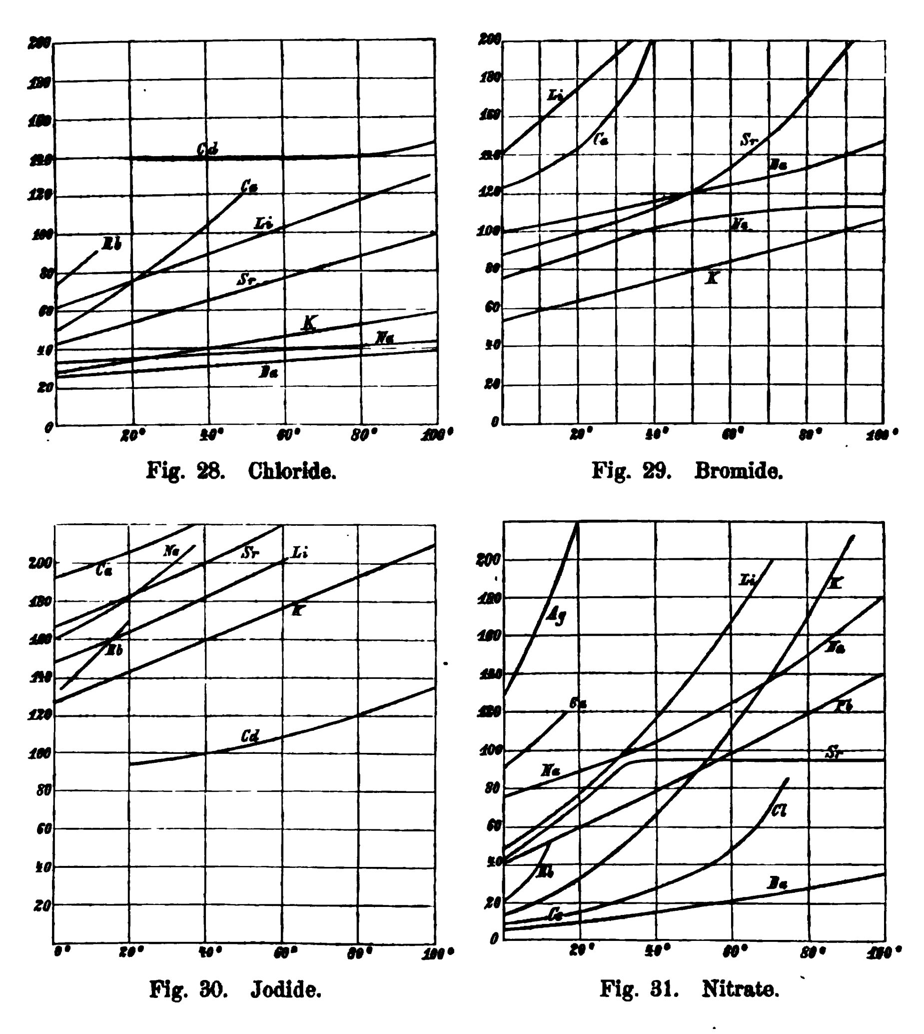


Fig. 28. Chloride. Fig. 29. Bromide.

Fig. 30. Jodide. Fig. 31. Nitrate.

mentlich wässerige Salzlösungen, deren Verhalten untersucht worden ist.

Die Kontraktion ist von dem Verhältnis zwischen Stoff und Lösungsmittel abhängig, und zwar in dem Sinne, dass sie gleichzeitig mit der Menge des auf gleiche Quantität des festen Körpers verwendeten Lösungsmittels zunimmt. Die Zunahme ist für gleiche Vermehrung des Lösungs-

mittels um so kleiner, je mehr von demselben bereits vorhanden ist, so dass die Kontraktion sich asymptotisch einem Maximum nähert.

Diese Verhältnisse wurden nur vorübergehend durch eine Arbeit von Michel und Krafft [1]) in Frage gestellt. Die Autoren behaupteten, dass bei der Verdünnung der Salzlösungen gar keine Kontraktionen weiter aufträten, so dass, wenn für eine Lösung das spezifische Gewicht bekannt ist, man dasselbe für alle anderen Lösungen desselben Salzes berechnen könne. Dagegen wies Kremers [2]) nach, dass allemal Kontraktionen eintreten, die um so grösser sind, je konzentrierter die Salzlösung ist, welche der Verdünnung unterworfen wird, entsprechend den oben gegebenen allgemeinen Auseinandersetzungen. Kremers beschäftigt sich in der genannten Abhandlung weiter sehr eingehend mit der Beziehung zwischen den spezifischen Gewichten von Salzlösungen, von denen er eine grosse Zahl bestimmt, und den übrigen Eigenschaften der gelösten Salze. Scharf formulierbare Zahlenergebnisse lassen sich aus diesen Betrachtungen nicht gewinnen; es mag die Bemerkung genügen, dass im allgemeinen die Lösungen äquivalenter Mengen analoger Salze um so grösseres spezifisches Gewicht zeigen, je grösser das Molekulargewicht der Salze ist, und zwar annähernd in gleichem Verhältnis. Über die Grösse der Kontraktion, welche beim Auflösen des Salzes in Wasser stattfindet, liess sich noch weniger etwas Allgemeines ermitteln. Es zeigen allerdings die Kalisalze durchschnittlich, auf äquivalente Mengen bezogen, grössere Kontraktionen, als die Natronsalze, aber das Verhältnis ist keineswegs konstant. Die Löslichkeit ist nicht bestimmend dafür, ebenso wenig das Atomgewicht.

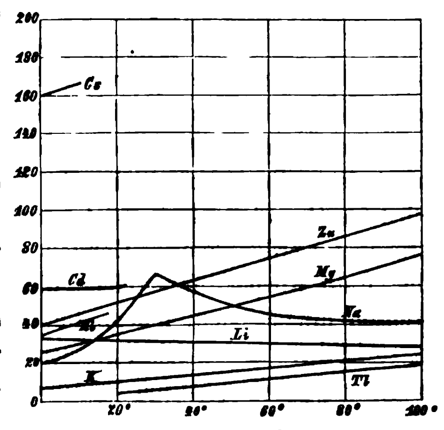


Fig. 32. Sulfate.

Übereinstimmend damit sind die Ergebnisse von Schiffs Untersuchungen über die Volumveränderung bei der Lösung von Salzen, [3]) aus denen sich gleichfalls keine allgemeinen Beziehungen ergeben, mit Ausnahme der bekannten, dass im allgemeinen Kontraktion eintritt, dass aber Chlorammonium und ebenso Weinsäure und Chlormagnesium davon ausgenommen sind.

---

[1]) A. ch. ph. (3) 41, 471. 1854. [2]) Pogg. 95, 110. 1855, ib. 96, 39. 1855 u. ff. [3]) L. A. 109, 325. 1859, ib. 113, 349. 1860.

Später haben Favre und Valson für eine grosse Zahl von Salzen die Volumänderung beim Auflösen numerisch bestimmt.[1]) Allgemeine Schlüsse sind aus den Resultaten nicht gezogen, mit Ausnahme einer abenteuerlichen Berechnung der Wärmewirkungen, die an einer anderen Stelle zu besprechen ist.

26. **Unstatthafte Anwendung von Interpolationsformeln.** Eine Anwendung, welche H. Schiff[2]) von den spezifischen Gewichten wässeriger Lösungen machte, muss noch erwähnt werden, weniger ihrer Resultate wegen, als der prinzipiellen Fragen, die sich an dieselbe knüpfen.

Schiff benutzt die Interpolationsformeln, welche den Zusammenhang zwischen Dichte D und Prozentgehalt p in der bekannten Weise darstellen, $D = 1 + ap + bp^2 + cp^3 + \ldots$, um die Dichte der gelösten Substanz selbst zu berechnen. Indem er in der obigen Gleichung $p = 100$ setzt, erhält er die Dichte der 100prozentigen Lösung, nämlich diejenige des gelösten Körpers selbst. Dass in Fällen, wo zwei in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeiten die beiden Bestandteile bilden, auf diese Weise das richtige spezifische Gewicht der einen gefunden werden kann, ist selbstverständlich, da dasselbe der Berechnung der Formel selbst zu Grunde gelegt worden ist, und also wieder aus ihr herausgerechnet werden kann. Handelt es sich dagegen um aufgelöste Gase oder feste Körper, für welche die Werte von p nicht über bestimmte Grenzen hinausgehen, indem die Löslichkeit derselben eine beschränkte ist, so ist bei der von Schiff gemachten Anwendung eine mehr oder weniger weitgehende Extrapolation erforderlich.

Eine solche ist nun nur dort zulässig, wo man das mathematische Gesetz der Erscheinung genau erkannt hat, und auch da nur in der Nähe der experimentell erforschten Grenzen. Wie falsch sind z. B. die Schlussfolgerungen, zu welchen man aus dem Gesetz der Volumänderung der Gase durch Druck gelangt, wenn man dasselbe auf mehr als einige Atmosphären anwendet. Sind also schon weitgehende Folgerungen aus rationell begründeten Naturgesetzen bedenklich, so kann man den wissenschaftlichen Wert solcher Folgerungen aus empirischen Interpolationsformeln nicht viel höher als Null setzen. Wenn man den rationellen Zusammenhang zweier Erscheinungen, die sich gegenseitig bedingen, nicht erkannt hat, so lässt sich doch ihre Beziehung mit jedem beliebigem Grad von Annäherung durch eine passend gewählte, im übrigen aber willkürliche Gleichung darstellen. Eine derartige Gleichung hat nichts von

[1]) C. rend. 73 bis 77; 1872—73 in zahlreichen Mitteilungen.

[2]) L. A. 107, 293. 1858 u. ff.



einem Naturgesetz, sie ist nur ein algebraisches Hülfsmittel, um unter der Voraussetzung, dass die beiden fraglichen Erscheinungen kontinuierlich verlaufen, die zusammengehörigen Werte für solche Punkte innerhalb des untersuchten Gebietes zu berechnen, für welche keine direkten Messungen vorliegen. Eine gleiche Bedeutung hat die unter gleicher Voraussetzung häufig angewandte Darstellung derartiger Beziehungen in Gestalt von Kurven, deren Koordinaten dem Mass der beiden veränderlichen Erscheinungen proportional sind.

Die beliebteste algebraische Form ist die von Schiff benutzte Potenzreihe $y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \ldots$, welcher die Thatsache zu Grunde liegt, dass stetig gekrümmte Kurven sich meist in beliebiger Annäherung mit Stücken von Kurven zweiten, dritten, etc. Grades identifizieren lassen. Je nach der Wahl der Konstanten kann man ganz verschiedene Kurven zu gleichem Zweck benutzen, die alle innerhalb des bestimmten Gebietes nahezu zusammenfallen, ausserhalb desselben aber um so stärker auseinander gehen, je weiter man sich entfernt. Eine Extrapolation oder Benutzung der Gleichung über das Versuchsgebiet hinaus hat also nur für unmittelbar angrenzende Gebiete einen Sinn, für weiter abliegende kann man je nach der Wahl der Kurve alle möglichen Werte innerhalb gewisser Grenzen erlangen. Illustrationen dazu lassen sich in den Abhandlungen von Schiff selbst finden, in denen je nach den Formeln, welche das untersuchte Gebiet darstellen, ganz verschiedene Werte für $p = 100$ erhalten werden. Dass es unter solchen Umständen gelingt, für das spezifische Gewicht gelöster Salze Zahlen zu erlangen, die mit denen im festen Zustande mehr oder weniger übereinstimmen, kann nicht Wunder nehmen, aber wissenschaftliche Folgerungen lassen sich daraus nicht ziehen.

27. **Valsons Gesetz der Moduln.** Wie man sieht, haben die bisher mitgeteilten Untersuchungen über das spezifische Gewicht wässeriger Salzlösungen, trotz ihres beträchtlichen Umfanges nicht zu stöchiometrisch bedeutsamen Resultaten geführt. Das erste derartige Ergebnis verdanken wir einer Betrachtungsweise, welche auf andere Fragen zuerst von Kopp angewendet wurde; für Salzlösungen benutzte sie F. Valson.[1]) Vergleicht man nämlich Lösungen verschiedener Salze, die im Liter ein Gramm-Äquivalent aufgelöst enthalten, so zeigt sich, dass die Unterschiede der spezifischen Gewichte solcher Salzlösungen, welche zwei bestimmte Basen, verbunden mit derselben Säure enthalten, immer gleichen Wert haben, welches auch die Säure sei, und ebenso, dass der

[1]) C. rend. 73, 441. 1874.

Unterschied bei je zwei Salzen derselben Säuren mit irgend einer Basis gleichfalls unabhängig von der Basis ist. Man erhält also die Dichte einer Salzlösung, wenn man zu einem Normalwert zwei Zahlen addiert, von denen eine durch die Basis, die zweite durch die Säure bestimmt ist. Valson nennt diese Zahlen Moduln; als Ausgangsflüssigkeit benutzt er die von geringster Dichte, nämlich Chlorammoniumlösung vom spezifischen Gewicht 1·015; statt derselben hätte er ebenso gut, oder vielmehr besser Wasser genommen; er hätte alsdann nur die eine Reihe seiner Moduln um 15 zu vermehren gebraucht. Seine Tabelle ist folgende, wobei bemerkt werden muss, dass sie sich auf die H = 1 äquivalente Menge bezieht; es ist z. B. Mg = 12 und nicht = 24 zu berechnen. Die Zahlen sind mit 1000 multipliziert.

	Modul		
Ammonium	0	Chlor	0
Kalium	30	Brom	34
Natrium	25	Jod	64
Calcium	26	Sulfate	20
Magnesium	20	Nitrate	15
Strontium	55	Carbonate	14
Baryum	73	Bicarbonate	16
Mangan	37		
Eisen	37		
Zink	41		
Kupfer	42		
Cadmium	61		
Blei	103		
Silber	105		

Um z. B. die Dichte einer Normallösung von Kaliumnitrat zu finden, ist zu 1·015 für Kalium 0·030, für Salpetersäure 0·015 zu addiren, woraus 1·060, übereinstimmend mit dem Versuche folgt. Indessen gilt die Regel nur für verdünnte Lösungen. Eine Erweiterung derselben auf bebeliebige konzentrierte Lösungen ist neuerdings von C. Bender[1]) aufgefunden worden. Bender zeigt nämlich, dass die Moduln, welche Valson nur für solche Lösungen aufgestellt hatte, die auf 1 l Wasser ein Äquivalent des betreffenden Salzes enthielten, für konzentriertere und verdünntere Lösungen gleichfalls gültig sind, wenn man die Dichtedifferenzen durch die Anzahl der Äquivalente dividiert. Mit anderen Worten: Der Unterschied der Dichte solcher Lösungen zweier Stoffe, welche im Liter[2])

[1]) Wied. 20, 560. 1883. [2]) Bender betrachtet nicht Lösungen, die aus 1 l Wasser und einem Gramm-Äquivalent Salz bestehen, sondern solche, die ein resp. mehrere Äquivalente im Liter enthalten.

gleich viel Gramm-Äquivalente enthalten, ist proportional der Anzahl der Äquivalente. Die nachstehende Tabelle illustriert diese Regel; μ ist die Zahl der Äquivalente, Δ der Dichteunterschied

μ	NH_4Cl	KCl	KCl $\frac{\Delta}{\mu}$	NaCl $\frac{\Delta}{\mu}$	LiCl $\frac{\Delta}{\mu}$	$^1/_2$ $BaCl_2$ $\frac{\Delta}{\mu}$
1	1·0157	1·0444	287	244	78	738
2	1·0308	1·0887	289	240	78	736
3	1·0451	1·1317	289	238	—	732
4	1·0587	—	—	234	79	—
5	1·0728	—	—	232	76	—

Es sind nur die Dichten von NH_4Cl- und KCl-Lösungen mitgeteilt; die Differenzen, dividiert durch die Anzahl der Äquivalente μ stehen unter KCl $\frac{\Delta}{\mu}$. Unter den weiteren Rubriken stehen entsprechend gerechnete Werte für die Lösungen der genannten Salze, alle mit Salmiaklösung verglichen. Die Quotienten nehmen fast alle mit steigendem μ ab; das liegt aber nur an der Wahl der Ausgangslösung; wäre als solche NaCl genommen, so blieben die Quotienten konstanter. Die Quotienten $\frac{\Delta}{\mu}$ sind nun nichts, als Valsons Moduln; man erhält also annähernd die Dichte einer beliebigen Lösung, welche μ Äquivalente im Liter enthält, wenn man zur Dichte der gleich konzentrierten (ebenso viel Äquivalente enthaltenden) Salmiaklösung die mit μ multiplizierten Moduln des Salzes hinzufügt.

Die Moduln, welche Bender bestimmt hat, sind folgende, gültig bei 18°C: $NH_4 = 0$, $K = 296$, $Na = 235$, $Li = 72$, $\frac{1}{2} Ba = 739$, $\frac{1}{2} Sr = 522$, $\frac{1}{2} Ca = 282$, $\frac{1}{2} Mg = 221$, $\frac{1}{2} Zn = 410$, $\frac{1}{2} Cd = 606$, $\frac{1}{2} Cu = 413$, $\frac{1}{2} Ag = 1069$.

$Cl = 0$, $Br = 370$, $J = 733$, $NO_3 = 160$, $\frac{1}{2} SO_4 = 200$.

Um hiernach z. B. die Dichte einer Bromcalciumlösung mit 3 Äquivalenten zu berechnen, haben wir zunächst die Dichte der entsprechenden Salmiaklösung $= 1·0451$; dazu $3 (282 + 370) = 1956$ giebt 1·2407; beobachtet wurde von Kremers 1·2395. Die Dichten der Salmiaklösungen sind:

$$n = 1 \quad d = 1·0153$$
$$n = 2 \quad d = 1·0299$$
$$n = 3 \quad d = 1·0438$$
$$n = 4 \quad d = 1·0577$$

Man darf sich über die Tragweite dieser Resultate keiner Täuschung hingeben. Das stöchiometrische Gesetz, welches denselben zu Grunde liegt, scheint sozusagen nur durch, da die ganze Betrachtungsweise nicht rationell, weil nicht von einfachen, konstruierbaren Vorstellungen aus-

gehend ist. Bereits früher (S. 259) wurde darauf hingewiesen, dass das spezifische Gewicht zur Darstellung stöchiometrischer Gesetze nicht anwendbar ist, da es sich nicht auf vergleichbare Mengen beziehen lässt; es ist daher statt desselben das spezifische, resp. Molekularvolum einzuführen. Die Ausdehnung des Valsonschen Gesetzes auf verschiedene Konzentrationsgrade wird ermöglicht durch die allgemeine Thatsache, dass äquivalente Salzlösungen sich beim Verdünnen ziemlich gleich stark kontrahieren. Die Grösse der Kontraktionen ist nicht beträchtlich, so dass sich leicht ein Mittelwert finden liesse, durch dessen Anwendung die Rechnung noch besser mit der Erfahrung stimmen würde, als bei der willkürlichen Annahme, dass die Kontraktion bei allen Salzlösungen in dem Masse wie beim Salmiak erfolgt.

Die Ursache der gefundenen Regelmässigkeiten, welche wie gesagt nur ein etwas verzerrtes Spiegelbild der eigentlichen, auf die Molekularvolume der Salzlösungen bezüglichen Gesetze sind, liegt in den gesetzmässigen Volumänderungen, welche die Salzbildung in wässeriger Lösung begleiten und welche alsbald zur Besprechung gelangen werden. Vorher soll noch über eine Arbeit von Groshans[1]) berichtet werden, in welcher zur molekularen Betrachtungsweise wenigstens ein Ansatz gemacht wird. Der Autor findet, dass der Unterschied zwischen dem Molekularvolum einer Salzlösung und dem des Wassers in der Lösung mit zunehmender Wassermenge zwar abnimmt, aber sich asymptotisch einem Grenzwert nähert. Mit Hülfe einer Interpolationsformel $d = 1 + \frac{\alpha}{w + \beta}$, wo d das spezifische Gewicht, w die Wassermenge, auf die Einheit der Salzmenge bezogen, ist, während α und β Konstanten sind, bestimmt er den Grenzwert des Unterschiedes, welcher sich als Molekularvolum des gelösten Salzes auffassen lässt. Diese Grenzwerte zeigen nun mit grosser Annäherung ein Verhalten, welches dem Valsonschen Gesetz der Moduln entspricht, indem sie sich als Summen zweier Konstanten, von welchen eine durch die Säure, die andere durch die Basis bestimmt ist, auffassen lassen. Groshans legt seinen weiteren Betrachtungen nicht diese Grenzwerte oder Reste, wie er sie nennt, zu Grunde, sondern die Grösse α, welche durch die Beziehung $r = a(1 - \alpha)$ definiert ist, wo r der „Rest" und a das Molekulargewicht des betreffenden Salzes ist. Dieselbe hat eine ziemlich komplizierte Bedeutung; sie ist der Betrag, um welchen das spezifische Volum des „Restes" kleiner ist, als eins. Dadurch verlieren die weiteren Schlüsse des Autors gänzlich die Anschaulichkeit; sie reduzieren sich auf alge-

[1]) Wied. 20, 492. 1883.

braische Beziehungen ohne physikalische Bedeutung. Auch hier zeigt sich die Unzweckmässigkeit des spezifischen Gewichts bei stöchiometrischen Betrachtungen; wäre der Autor bei der Betrachtung des Molekularvolums geblieben, statt der Dichtigkeitsformel zuliebe die Grösse α einzuführen, so wäre die Bestimmung der Volumcomponenten für unendlich verdünnte Salzlösungen von grossem stöchiometrischen Interesse gewesen. Hier liegen für einen fleissigen Rechner Schätze, die nur gehoben zu werden brauchen.

28. **Volumänderungen bei chemischen Prozessen.** Das Gesetz der Moduln Valsons steht in engster Beziehung zu den Volumänderungen, welche die chemischen Vorgänge in wässeriger Lösung begleiten. Untersuchungen darüber sind, nachdem Gerlach[1]) auf die merkwürdige Thatsache hingewiesen hatte, dass bei der Neutralisation von Kalilösungen mit verdünnten Säuren nicht Kontraktion, sondern Ausdehnung stattfindet, zuerst von Tissier[2]) ausgeführt worden. Die wesentlichen Ergebnisse dieser wertvollen Arbeit sind an einem anderen Orte mitzuteilen, da sie nicht auf stöchiometrischem Gebiet liegen. Nur mag erwähnt werden, dass das eben genannte Verhalten der Alkalilösungen bei der Neutralisation, welches Gerlach durch Rechnung abgeleitet hatte, bei direkten Versuchen sich bestätigte. Lösungen von Ammoniak zeigen Kontraktion. Tissier führt das darauf zurück, dass im ersten Falle bei der Salzbildung Wasser entsteht, im zweiten Falle nicht; indessen muss doch bemerkt werden, dass die Volumzunahme im ersten Falle zuweilen noch mehr beträgt, als das Volum des entstehenden Wassers, dessen Atome vorher doch auch nicht raumlos gewesen sind.

Später veröffentlichte J. Regnauld einige ähnliche Messungen,[3]) welche im wesentlichen dasselbe ergaben: Ausdehnung bei der Neutralisation von Kali, Natron, Baryt und Thalliumoxyd, Kontraktion für Ammoniak und Äthylamin. Die Erklärung, welche Regnauld dafür giebt, ist dieselbe, welche Tissier angegeben hat.

Eine ausgedehnte Untersuchung der Volumänderungen bei der Neutralisation von Kali-, Natron- und Ammoniaklösungen durch eine grössere Anzahl von Säuren ergab mir[4]) einige stöchiometrische Beziehungen, welche die Ursache des Valsonschen Gesetzes klar legten. Die benutzten Lösungen enthielten in einem Kilogramm je ein Gramm-Äquivalent der Basen und Säuren; die Volumänderungen sind in Kubikcentimetern ausgedrückt. Es fand sich, dass die Volumänderungen von der Natur der

[1]) Salzlösungen, S. 73. 1859. [2]) Inst. 1859, 58 cit. aus Jahresber. 1859, 45.
[3]) J. pharm. (4) 1, 401 a. Jahresber. 1865, 69. [4]) J. pr. Ch. Neue Folge 18, 353. 1878.

Säure und der Basis abhängig sind, dass aber die Differenz derselben bei der Neutralisation zweier verschiedener Basen durch eine und dieselbe Säure sich gleich blieb, welche Säure auch zur Verwendung gelangte. Ebenso ist die Differenz bei der Neutralisation beliebiger Säuren durch dieselbe Basis unabhängig von der Natur der Basis. Man übersieht diese Beziehungen am besten an nachstehender Tabelle.

Volumänderungen bei der Neutralisation.

	Kali	Diff.	Natron	Diff.	Ammoniak	Diff.
Salpetersäure	20·05	0·28	19·77	26·21	— 6·44	26·45
	(0·53)		(10·53)		(0·13)	
Salzsäure	19·52	0·28	19·24	25·81	— 6·57	26·09
	(0·42)		(0·43)		(0·13)	
Bromwasserstoffsäure	19·63	0·29	19·34	25·90	— 6·57	26·19
	(0·25)		(0·23)		(0·00)	
Jodwasserstoffsäure	19·80	0·26	19·56	25·98	— 6·44	26·24
	(7·69)		(7·64)		(7·15)	
Ameisensäure	12·36	0·20	12·13	25·75	— 13·59	25·59
	(10·53)		(10·49)		(9·82)	
Essigsäure	9·52	0·24	9·28	25·55	— 16·26	25·78
	(9·19)		(9·14)		(8·65)	
Monochloressigsäure	10·86	0·23	10·63	25·72	— 15·09	25·94
	(9·10)		(9·07)		(8·54)	
Dichloressigsäure	12·95	0·24	12·70	25·68	— 12·98	25·92
	(2·69)		(2·70)		(2·23)	
Trichloressigsäure	17·36	0·29	17·07	25·73	— 8·67	26·02
	(12·22)		(12·09)		(11·38)	
Propionsäure	7·83	0·15	7·68	25·50	— 17·82	25·65
	(13·07)		(12·93)		(12·19)	
Buttersäure	6·98	0·14	6·84	25·47	— 18·63	25·62
	(13·75)		(13·60)		(12·83)	
Isobuttersäure	6·30	0·13	6·17	25·44	— 19·27	25·57
	(10·43)		(10·25)		(10·06)	
Glycolsäure	9·62	0·10	9·52	26·01	— 16·50	26·11
	(11·78)		(11·64)		(11·30)	
Milchsäure	8·27	0·14	8·13	25·87	— 17·74	26·01
	(8·15)		(8·29)		(7·91)	
Schwefelsäure	11·90	0·42	11·48	25·83	— 14·35	26·25
	(10·16)		(10·02)		(9·68)	
Oxalsäure	9·89	0·14	9·75	25·87	— 16·12	26·01
	(11·82)		(11·84)		(11·19)	
Bernsteinsäure	8·23	0·30	7·93	25·56	— 17·63	25·86
	(11·43)		(11·27)		(11·00)	
Äpfelsäure	8·62	0·12	8·50	25·94	17·44	26·08
	(10·64)		(10·53)		(10·52)	
Weinsäure	9·41	0·17	9·24	26·20	16·96	26·37

Die zwischen Kali, Natron und Ammoniak stehenden Differenzen beziehen sich auf Kali minus Natron, Natron minus Ammoniak und Kali minus Ammoniak. Die eingeklammerten Differenzen über den Werten der Volumänderungen drücken den Unterschied der bezeichneten Säure gegen Salpetersäure aus. Man überzeugt sich, dass die ersteren Werte in vertikaler Reihe, die zweitgenannten in horizontaler Reihe nahezu konstant sind; gleichzeitig übersieht man die Grenzen der Gültigkeit dieses Gesetzes, das sich wie so viele andere nur als Annäherung erweist.

Ähnliche Gesetze finden sich in bezug auf zahlreiche andere Eigenschaften sowohl der Lösungen, wie einfacher Stoffe; sie lassen sich alle durch die Formel ausdrücken, dass die Änderungen der Eigenschaften durch den Vorgang der chemischen Verbindung bei analogen Stoffen sich additiv zusammensetzen aus Konstanten, welche jeder der Komponenten individuell angehören und nicht von den Stoffen abhängen, mit denen diese sich verbinden. In dem speziellen Falle ist die bei der Neutralisation erfolgende Volumänderung die Summe einer nur von der Säure und einer zweiten, nur von der Basis abhängigen Volumänderung. Es ist dabei möglich, dass zu diesen beiden Summanden noch ein dritter tritt, welcher von beiden Komponenten unabhängig ist und nur durch den Charakter des chemischen Vorgangs, hier Salzbildung, bedingt wird. Dieser Summand muss dann aber einen konstanten Wert haben.

Bezeichnen wir mit a, a′, a″... die Anteile, welche die Säuren an der Volumänderung haben, mit b, b′, b″... die entsprechenden Anteile der Basen, mit c endlich die eben erwähnte Konstante, so erhält man bei systematischer Anordnung folgende schematische Tabelle der Volumänderungen:

$$\begin{array}{llll} a+b+c & a'+b+c & a''+b+c & \dots \\ a+b'+c & a'+b'+c & a''+b'+c & \dots \\ a+b''+c & a'+b''+c & a''+b''+c & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{array}$$

In dieser Tabelle sind nun die Differenzen demselben Gesetz unterworfen, welches sich vorher für die experimentell bestimmten Volumänderungen ergeben hatte: jedes Glied einer horizontalen Reihe giebt, von dem entsprechenden Gliede einer anderen horizontalen Reihe abgezogen, denselben Wert, und ebenso jedes Glied einer vertikalen Reihe bei der Subtraktion von dem entsprechenden Gliede einer anderen Vertikalreihe.

Der Zusammenhang dieser Verhältnisse mit Valsons Gesetz der Moduln ist einleuchtend: denkt man sich eine Basis mit verschiedenen Säuren neutralisiert, so bestehen die dabei eintretenden Volumänderungen aus

einem konstanten Anteil, welcher der Basis zukommt, und aus wechselnden Anteilen, welche für jede Säure ihren bestimmten Wert haben, d. h. das Volum der resultierenden Flüssigkeit ist die Summe aus einem ein für allemal konstanten Anteil, einem, der von der Basis, und einem, der von der Säure abhängt. Was für die Volume gilt, gilt auch für ihre Reziproken, die Dichten, wenn auch nicht streng. Da nämlich die letzteren sich nicht sehr von eins unterscheiden, so kann man die angenäherte Rechnungsweise benutzen, nach welcher, wenn α und β kleine Zahlen sind, $\frac{1}{1+\alpha+\beta} = 1 - \alpha - \beta$ gesetzt werden darf.

Wenn ich schliesslich eine Erklärung von der Ursache der Abweichungen zwischen der Regel und den beobachteten Zahlen geben soll, so muss ich dieselbe auf eine Andeutung beschränken. Wir finden z. B. dass die Unterschiede für dieselben zwei Säuren beim Kali und Natron stets sehr nahe gleich, beim Ammoniak dagegen konstant etwas kleiner sind. Die Ursache davon liegt an der Zersetzung, welche die Ammoniaksalze durch Wasser erfahren. Die experimentellen Belege dazu können erst bei Besprechung der Massenwirkungen gebracht werden; nehmen wir die Thatsache als nachgewiesen an, so ist einleuchtend, dass, wenn die Salzbildung gar nicht vollständig zu stande kommt, die entsprechenden Volumänderungen, sowie ihre Unterschiede zu klein ausfallen müssen. Daraus wird gleichzeitig klar, dass eine vollständige Erkenntnis der obwaltenden Verhältnisse erst durch Berücksichtigung der chemischen Wirkung des Wassers möglich ist.

29. **Wärmeausdehnung der Lösungen.** Im Zusammenhange mit den praktisch wichtigen Bestimmungen der spezifischen Gewichte wässeriger Lösungen hat die Ermittelung der Änderungen, welche diese durch Temperaturänderungen erfahren, mehrfache Bearbeitung gefunden, die indessen über empirisch-praktische Beziehungen kaum hinausgeführt hat. Wir besitzen hierüber Daten von Bischoff, Muncke, Despretz, die sich auf einzelne Fälle, Kochsalzlösungen und Meerwasser, bezogen. In zusammenhängender Weise ist die Frage zuerst von Gerlach [1]) und gleichzeitig von Kremers [1]) in Angriff genommen worden; letzterem verdanken wir ein ungemein reichhaltiges Beobachtungsmaterial. Einige Untersuchungen von Marignac sind gleichfalls zu erwähnen (1870).

Im allgemeinen lässt sich sagen, dass die Ausdehnung der Salzlösungen um so gleichförmiger verläuft, je konzentrierter sie sind; während die

---

[1]) Spez. Gew. der Salzlösungen. Freiberg, 1859. [2]) Pogg. 100 bis 120. 1757—62.



Volumkurve des Wassers stark gekrümmt ist, zeigt die der Salzlösungen einen zunehmend geradlinigen Verlauf. Infolge dessen dehnen bei niederen Temperaturen die Salzlösungen sich stärker aus, als das Wasser, und da die meisten Salzlösungen bis 100° keine viel stärkere, zum Teil eine geringere Volumzunahme zeigen, als reines Wasser, so wird der Unterschied der Ausdehnungskoeffizienten zunehmend kleiner und wechselt meist noch unter 100° sein Zeichen. Es wird also für die Salzlösungen eine Temperatur sich bestimmen lassen, bei welcher ihr Ausdehnungskoeffizient gleich dem des Wassers ist; nach M. P. de Heen[1]) ist dieser Punkt nur von der Natur des Salzes, nicht von der Konzentration abhängig und liegt bei folgenden Temperaturen: LiCl 30°, $AlCl_3$ 37°, Na_2CO_3 67°, K_2SO_4 60°, NH_4Cl 35°, $MgCl_2$ 35°, $CaCl_2$ 45°, $BaCl_2$ 50°, KCl 50°, NaCl 55°, Na_2SO_4 60°, K_2CO_3 65°, KNO_3 70°, $NaC_2O_2H_3$ 80°, NH_4NO_3 70°. Bei vergleichbaren Salzen, z. B. den Alkalichloriden wächst die Temperatur mit dem Atomgewicht, bei anderen ist sie gleich.

Diese Thatsache steht in engster Beziehung mit einer viel früher von Kremers gefundenen. Berechnet man nämlich das Volum einer Salzlösung, indem man das Volum des Wassers, welches in derselben enthalten ist, gleich 100 setzt, so zeigen die erhaltenen Zahlenwerte meist einen eigentümlichen Verlauf: sie wachsen mit steigender Temperatur, erreichen ein Maximum und werden dann wieder kleiner. Nachstehende Tabellen erläutern dies Verhalten; sie gelten für 3 Äquivalente auf 1 l Wasser.

t	LiCl	NaCl	KCl	$\frac{1}{2}$ $MgCl_2$	$\frac{1}{2}$ $ZnCl_2$
0°	105·57	—	—	102·89	103·27
19°5	105·80 —	105·90	109·10	103·16	103·97
40°	105·79	106·16	109·29 —	103·18 —	104·39
60°	105·64	106·22 —	109·29	103·04	104·72
80°	105·38	106·14	109·18	102·80	104·97
100°	105·05	105·97	108·96	102·45	105·15

Die letzte Kolumne unter $ZnCl_2$ zeigt, dass das erwähnte Verhalten nicht allgemein ist.

Die Zahlen der erhaltenen Tabelle lassen sich so auffassen, dass sie die Volume angeben, welche 100 Cc Wasser von verschiedener Temperatur annehmen, wenn man in ihnen die gleiche Salzmenge löst. Diese wächst erst mit steigender Temperatur, erreicht ein Maximum und fällt dann. Denkt man sich die Sache so, dass die Überschüsse über 100 die Volume des gelösten Salzes bei den verschiedenen Temperaturen vorstellen, so nimmt das Volum des Salzes erst zu, hat ein Maximum

[1]) Physique comparée. Bruxelles, 1883, S. 76.

und nimmt dann ab. Im Maximum ist der Ausdehnungskoeffizient des gelösten Salzes = 0, da er von positiven zu negativen Werten übergeht, und der Ausdehnungskoeffizient der Lösung, welcher sich aus der Summe der Koeffizienten von Wasser und Salz zusammensetzt, fällt daher mit dem des Wassers zusammen. Ein Vergleich der Zahlen von de Heen mit denen der Tabelle[1]) zeigt eine gute Übereinstimmung. Auch hat Kremers gefunden, dass die Temperatur des Maximums von der Konzentration nur in geringem Masse beeinflusst wird.

Der eigentümliche Gang, welchen das (fictive) Volum des gelösten Salzes nimmt, ist in den Tabellen von Kremers einigermassen durch einen Rechenfehler entstellt. Kremers setzt immer das Volum des Wassers bei der fraglichen Temperatur = 100 und übersieht, dass alsdann die Zahlen sich gar nicht auf die gleiche Menge der Lösung beziehen, sondern auf Mengen, die sich wie die spezifischen Gewichte des Wassers verhalten. Rechnet man Kremers Tabellen in richtiger Weise um, so erscheint das Maximum meist nach etwas höheren Temperaturen verschoben. Zur Erklärung dieser Anomalie hat man natürlich nicht anzunehmen, dass das in der Lösung enthaltene Salz wirklich mit steigender Temperatur sich zusammenziehen könne; es dehnt sich in der That aus. Gleichzeitig wird aber die beim Auflösungsprozess eintretende Kontraktion bei steigender Temperatur schnell grösser, und wo diese die Wärmeausdehnung des Salzes für sich eben zu übertreffen beginnt, dort ist das Maximum gelegen, denn was man beobachtet, ist eben nicht das Volum des gelösten Salzes, sondern dasselbe minus der stattfindenden Kontraktion.

Unter einfache Gesetze sind diese Verhältnisse noch nicht gebracht worden; die erwähnten Untersuchungen von Kremers[2]) bieten sehr reiches Material für bezügliche Rechnungen.

30. **Löslichkeit von Gemengen.** Noch kompliziertere Erscheinungen zeigen die Lösungen gemengter Stoffe. Die ersten zusammenhängenden Versuche darüber sind von Kopp[3]) angestellt worden, nachdem schon vereinzelte ältere Beobachtungen auf sehr merkwürdige Verhältnisse hingewiesen hatten. Vauquelin zeigte,[4]) dass Kochsalz sich in anderen Salzlösungen, zuweilen unter Abscheidung des Salzes, auflösen kann und Longchamp stellte fest[5]), dass Kochsalzlösungen proportional ihrem Gehalte grössere Menge Salpeter auflösen, als reines Wasser, was Lemery schon 1716 bemerkt hatte. Kopp untersuchte solche Salze, welche sich gegenseitig nicht zersetzen konnten, also entweder gleiche Basis oder gleiche Säure enthielten. Die

[1]) Pogg. 106, 382. 1858. [2]) Pogg. 100, 394; 105, 360; 108, 115; 111, 60; 114, 41; 120, 493. [3]) L. A. 34, 260. 1840. [4]) Ann. de chim. 13, 86. 1792. [5]) A. ch. ph. 9, 5. 1818.



ersten, von denen Kaliumnitrat und Kaliumsulfat, Kaliumsulfat und -chlorid, Kaliumnitrat und -chlorid untersucht wurden, ergaben, dass jedesmal die Löslichkeit der Bestandteile abgeändert wurde, indem die Lösung des Gemenges keines der beiden Salze in solchen Mengen enthielt, welche das vorhandene Wasser von demselben allein auflösen konnte; die gelöste Menge war stets geringer. Auch standen die gelösten Anteile nicht in dem Verhältnisse wie die Löslichkeit, sondern von dem löslicheren Salze war verhältnismässig mehr gelöst; nur beim letztgenannten Paar ist das Verhältnis der Löslichkeiten nahe übereinstimmend mit dem der gelösten Salze.

Etwas regelmässiger zeigen sich die Erscheinungen an Salzpaaren mit gleicher Säure. Im allgemeinen löst sich hier das löslichere Salz so auf, wie in reinem Wasser; das andere geht in die Lösung in nicht voraus bestimmbarer Menge über. Die Regel fand sich für KNO_3 und BaN_2O_6, $NaNO_3$ und BaN_2O_6, $NaCl$ und $BaCl_2$, $NaNO_3$ und PbN_2O_6 bestätigt, nicht aber für KCl und $BaCl_2$ sowie KNO_3 und PbN_2O_6, bei welchen Kopp die Bildung von Doppelsalzen annahm, da die gelösten Anteile annähernd stöchiometrische Verhältnisse zeigten.

In viel umfassenderer Weise hat C. J. B. Karsten[1]) zu fast derselben Zeit das Problem behandelt. Er unterscheidet in bezug auf das Verhalten gesättigter Lösungen zu anderen Salzen wesentlich drei Fälle, abgesehen von denen, bei welchen chemische Änderungen der Bestandteile eintreten. Es kann nämlich folgendes stattfinden:

I. Wenn das Salz A mit einer gesättigten Auflösung von B behandelt wird, so sondert sich B in fester Gestalt aus, und umgekehrt. In beiden Fällen erlangt die schliessliche Lösung gleiche Beschaffenheit, wobei sowohl A wie B in geringerer Menge gelöst ist, wie in reinem Wasser.

II. Das Salz A sondert aus der gesättigten Lösung von B festes Salz aus, löst sich aber dabei in solcher Menge auf, als wenn statt der Salzlösung reines Wasser vorhanden wäre. Daher kann das Salz B aus der gesättigten Lösung von A nichts ausscheiden, sondern es löst sich nur eine gewisse Menge davon auf, die geringer ist, als wenn reines Wasser einwirkte. Man erhält hier, wie im ersten Falle, identische Lösungen, ob man von der gesättigten Lösung von A oder der von B ausging, oder ob man ein Gemenge beider mit soviel Wasser behandelt, dass von beiden noch ein Rückstand bleibt.

III. Weder A noch B verdrängt das andere aus dessen gesättigter

[1]) Abh. d. Berl. Akad. 1841.

Lösung, sondern jede mit dem anderen Salze behandelte gesättigte Lösung kann alsdann noch mehr vom ersten Salze aufnehmen. Daher erlangt man durch die Behandlung der gesättigten Lösungen mit dem anderen Salze keine übereinstimmenden Flüssigkeiten, wohl aber, wenn man überschüssige Mengen beider Salze mit Wasser stehen lässt.

Zur Gruppe I gehören folgende Salzpaare, für die ich die Zusammensetzung der gemeinsamen Lösung bei der angegebenen Temperatur und bezogen auf 100 Teile Wasser dazusetze.

$NaCl + NH_4Cl$	26·38 + 22·06	18°75
$NaCl + NaNO_3$	25·09 + 52·87	18°75
$NaCl + KCl$	zeigen gleiches spez. Gew. d. Lösung	
$NaCl + BaCl_2$		
$KCl + NH_4Cl$	16·27 + 29·83	18°75
$BaCl_2 + NH_4Cl$	zeigen gleiches spez. Gew. d. Lösung	
$BaCl_2 + KCl$		
$NH_4Cl + NH_4NO_3$		

Zur Gruppe II gehören:

$NaNO_3 + Ba(NO_3)_2$	88·26 + 3·89	88·00
$NaNO_3 + Pb(NO_3)_2$	87·8 + 34·1	88·00
$KNO_3 + K_2SO_4$	29·47 + 4·00	29·48
$KCl + K_2SO_4$	33·07 + 1·79	33·24
$KCl + KNO_3$	geben Lösungen von gleichem spez. Gew.	
$Ba(NO_3)_2 + Pb(NO_3)_2$		
$KNO_3 + NH_4NO_3$		
$NaNO_3 + NH_4NO_3$		
$NaCl + Na_2SO_4$		
$NaNO_3 + Na_2SO_4$		

Die letzte Kolumne enthält die Löslichkeit des erstgenannten Salzes in reinem Wasser.

Zur Gruppe III gehören:

$KNO_3 + Pb(NO_3)_2$	59·2 + 109·8
$KNO_3 + NaNO_3$	nicht analysiert.
$MgSO_4 + Na_2SO_4$	
$Na_2SO_4 + CuSO_4$	
$Na_2SO_4 + K_2SO_4$	
$MgSO_4 + K_2SO_4$	
$BaCl_2 + Ba(NO_3)_2$	
$Pb(NO_3)_2 + NH_4NO_3$	

Ausserdem führt Karsten unter II und III noch Salzpaare an, die verschiedene Säuren und Basen enthalten; bei diesen sind chemische Umlagerungen möglich, so dass ich sie nicht aufgenommen habe.

In allen Fällen ist Karsten der Meinung, dass falls beide Salze in genügender Menge oder in beliebigem Überschuss anwesend sind, die Lö-

sung unabhängig von dem Verhältnis der ungelöst bleibenden Anteile, die beiden Salze in ganz bestimmten Mengen enthalte. Indessen hat später Hauer[1]) gezeigt, dass zuweilen ein Salz das andere gänzlich aus seiner Lösung verdrängen kann, wenn es in genügendem Überschusse zugesetzt wird. Hauer beobachtete die Erscheinung bei isomorphen Salzen und hielt die Isomorphie für eine Bedingung derselben. Seine Versuche beziehen sich auf die Nitrate von Baryum, Strontium und Blei, auf Chlor-, Brom- und Jodkalium, die entsprechenden Natriumverbindungen, die Sulfate von Magnesium, Nickel, Zink, von Kalium und Ammonium, die Nitrate von Kalium und Natrium, die Sulfate von Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink und Mangan. Er findet, dass zuweilen die Lösung des einen Salzes das andere wie Wasser auflöst, dass in anderen Fällen der Gesamtgehalt an Gewicht gleich der Menge ist, welche das Wasser von dem löslicheren Salz aufnehmen kann, endlich, dass es Fälle giebt, in welchen beides nicht stattfindet. Diese Resultate ergaben keinen Fortschritt gegenüber den Untersuchungen von Karsten, und das Neue, was Hauer bringt, die vollständige Verdrängbarkeit eines Salzes durch ein anderes, ist nur gelegentlich erwähnt (Strontiumnitrat scheidet Bleinitrat so gut wie vollständig ab) und nicht weiter quantitativ verfolgt, wie denn Hauer meist nur das Gesamtgewicht der gemeinsam gelösten Salze bestimmt, nicht aber das Verhältnis der Bestandteile.

31. **Versuche von Rüdorff.** Rüdorff untersuchte 1873[2]) die Löslichkeit von Salzgemengen mit besonderer Rücksicht auf die Frage, ob unabhängig vom Überschuss des einen oder anderen Salzes eine Lösung von bestimmtem Gehalt herstellbar ist oder nicht. Es ergab sich, dass nachdem von gewissen Gemengen gesättigte Lösungen durch Berührung hergestellt waren, diese ihre Zusammensetzung nicht änderten, wenn in ihnen ein Überschuss des einen oder des anderen Salzes durch Erwärmen aufgelöst wurde und sie darauf längere Zeit bei der früheren Temperatur blieben. Andere Salzpaare verhielten sich entgegengesetzt, indem auf die angedeutete Weise die Lösung ihre Zusammensetzung zu gunsten des zuletzt aufgelösten Salzes änderte.

Zu den Salzpaaren mit unveränderlicher Lösung gehören folgende, deren Gehalt auf 100 Wasser bei der daneben mitgeteilten Temperatur ich gleichfalls beifüge.

				a	b
1.	$NH_4Cl + NH_4NO_3$	29·1 + 173·8	19°5	37·0	183·0
2.	$KJ + KCl$	133·2 + 10·4	21°5	146·2	35·2
3.	$KCl + NH_4Cl$	19·1 + 30·4	22°0	35·3.	38·0

[1]) J. pr. Ch. 98, 137. 1866 u. ib. 103, 114. 1868. [2]) Pogg. 148, 456 u. 555. 1873.

				a	b
4.	$KCl + NaCl$	15·7 + 29·9	18°8	34·3	36·0
5.	$NaCl + NH_4Cl$	23·9 + 22·9	18°7	36·4	22·0
6.	$NaNO_3 + NH_4NO_3$	77·1 + 162·9	16°0	84·7	106
7.	$KNO_3 + KCl$	19·1 + 35·2	20°0	—	—
8.	$NaNO_3 + NaCl$	56·8 + 24·6	20°0	—	—
9.	$(NH_4)_2SO_4 + NH_4Cl$	46·5 + 26·8	21°5		
10.	$KNO_3 + Pb(NO_3)_2$	67·1 + 119·6	21°2	32·6	53·3
11.	$NH_4Cl + BaCl_2$	33·8 + 11·6	20°0	37·2	35·7
12.	$Na_2SO_4 + CuSO_4$	15·9 + 20·7	15°0	13·4	20·5
13.	$NaCl + CuCl_2$	16·0 + 72·6	15°0		

Die Kolumnen unter a und b geben die Salzmengen an, welche sich bei derselben Temperatur in reinem Wasser auflösen lassen. Sie sind meist grösser als die in der gemeinsamen Lösung vorhandenen, in gewissen Fällen jedoch, namentlich auffallend beim Salpeter und Bleinitrat, übertrifft die gemeinsame Löslichkeit die der einzelnen Salze. Eine einfache Relation zwischen beiden Reihen lässt sich nicht erkennen.

Unter den genannten Kombinationen befinden sich mehrere, für welche Hauer Verdrängung behauptet; Rüdorff hat jedoch jedesmal, nachdem von dem Salzgemenge eine gesättigte Lösung erzeugt worden war, dieselbe mit einem Überschuss des einen wie des anderen Salzes erwärmt und hat stets die so behandelten Lösungen nach dem Abkühlen mit der zuerst erhaltenen gleich zusammengesetzt gefunden. Beispielshalber gebe ich die Versuche mit NaCl und $CuCl_2$ wieder. Es wurden analysiert:

I. Gesättigte Lösung eines Gemenges von Chlornatrium und Kupferchlorid, aus welcher beim Erkalten beide Salze auskrystallisiert waren.

II. 15 Cc der Lösung I und 3 g Chlornatrium } durch Erwärmen aufgelöst.
III. 15 Cc der Lösung I und 3 g kryst. Kupferchlorid } durch Erwärmen aufgelöst.

In den auf 15°0 abgekühlten Lösungen wurde gefunden für 10 g Lösung

I.	3·853	Kupferchlorid und	0·851	Chlornatrium
II.	3·848	„	0·852	„
III.	3·850	„	0·850	„

Die Lösungen sind also identisch.

Abweichend von diesen Salzpaaren verhalten sich die folgenden, bei denen sich keine „gesättigte" Lösung herstellen lässt, da ein Salz das andere verdrängt. Es wurden z. B. 30 g Kaliumsulfat und 80 g Ammoniumsulfat mit 100 Cc Wasser erwärmt und nach Abkühlung auf 25° je 15 Cc der erhaltenen Lösung mit wechselnden Mengen der einzelnen Salze erwärmt. Die nachstehende Tabelle giebt den Gehalt der so erhaltenen Lösungen auf 100 Wasser.

		K_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$
Ursprüngliche Lösung		5·78	64·7
„ „	+ 2 g K_2SO_4	7·1	58·5
„ „	+ 3 g „	7·7	54·5
„ „	+ 4 g „	8·0	53·8
„ „	+ 2 g $(NH_4)_2SO_4$	4·5	66·5
„ „	+ 3 g „	3·6	72·0
„ „	+ 4 g „	3·1	72·3

Man sieht dass nicht nur, wie Hauer angab, das leichter lösliche Salz das schwer lösliche verdrängt, sondern dass auch das Umgekehrte stattfindet.

Von weiteren Salzpaaren, welche Rüdorff untersuchte, gebe ich, da die Löslichkeitsbestimmungen keinem definirbaren Zustande entsprechen, keine Zahlen, sondern nur die Bezeichnungen. Gegenseitige Verdrängung zeigen:

KNO_3 und NH_4NO_3
$Ba(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$
$Sr(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$
$CuSO_4$ und $FeSO_4$
$MgSO_4$ und $ZnSO_4$
$(NH_4)_2SO_4$ und $CuSO_4$
K_2SO_4 und $CuSO_4$
NH_4Cl und $CuCl_2$
$(NH_4)_2SO_4$ und $ZnSO_4$

Es sind das nicht nur isomorphe Salze, wie Hauer annimmt, sondern auch solche, welche Doppelsalze zu bilden vermögen.

Über den Mechanismus des Verdrängungsvorganges lassen sich aus Rüdorffs Versuchen keine Vorstellungen gewinnen, da nicht festgestellt worden ist, ob die durch Abkühlen erhaltenen Lösungen einem dauernden Gleichgewichtszustande entsprechen. Es sind hier mehrere Fälle möglich; entweder korrespondieren bestimmten Verhältnissen der Salze im Rückstande bestimmte Verhältnisse in der Lösung, wobei noch festzustellen ist, ob dabei das Verhältnis zwischen Lösungs- und Rückstandsmenge einen Einfluss hat, oder es kommt die Bildung von Doppelsalzen irgendwie in Frage. Hier harrt noch eine ganze Reihe von Problemen der Bearbeitung, welche um so wünschenswerter ist, als von den hier obwaltenden Verhältnissen die Resultate der Trennungen durch partielle Krystallisation, welche in der Laboratoriumspraxis wie in der Industrie gleich hervorragende Anwendung finden, in erster Linie abhängen. Es werden sich wahrscheinlich Beziehungen ergeben, welche analog denen bei der Trennung von Flüssigkeitsgemengen durch fraktionierte Destillation verlaufen.

Eine dritte Versuchsreihe Rüdorffs, welche sich auf die gleichzeitige Auflösung solcher Salze bezieht, deren Säuren und Basen verschieden sind, die sich also chemisch umsetzen können, wird an einer anderen Stelle zur Besprechung gelangen.

32. **Löslichkeit in Flüssigkeitsgemengen.** Durch Zusatz einer Flüssigkeit zu einer Lösung, mit welcher sie sich zu einem homogenen Ganzen vereinigen kann, wird, falls der gelöste Körper in der hinzugesetzten Flüssigkeit unlöslich ist, mehr oder weniger von demselben ausgeschieden. Man benutzt dies Verhalten unter Umständen, indem man z. B. wässerige Lösungen solcher Salze, welche das Abdampfen nicht vertragen, durch Zusatz von Alkohol zum Krystallisieren bringen kann.

Aus dieser Thatsache folgt, dass in dem Gemenge beider Flüssigkeiten der feste Körper schwerer löslich ist, als in der darin enthaltenen Menge seines Lösungsmittels, eine Folgerung, die sich bei direkten Löslichkeitsbestimmungen in Flüssigkeitsgemengen jederzeit bestätigt hat. Untersuchungen dieser Art sind sehr wenig zahlreich ausgeführt worden und beziehen sich fast ausschliesslich auf die Löslichkeit von Salzen in Alkohol-Wassergemischen. Abgesehen von vereinzelten Bestimmungen von Wagner, Brandes und anderen, scheint zuerst H. Schiff[1]) sich in allgemeinerer Weise mit der Frage beschäftigt zu haben. Er löste bei 15°C. die nachstehenden Salze in Spiritus von 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 und 80 Gewichtsprozenten Alkohol und erhielt in je 100 Teilen der Lösungen folgende Salzmengen:

	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	80 %
KCl	24·6	19·8	14·7	10·7	7·7	5·0	2·8	0·45
$NaCl$	26·4	22·2	18·4	14·9	11·7	8·9	5·6	1·2
$BaCl_2 + 2H_2O$	30·25	23·7	18·0	12·8	9·3	—	3·4	0·5
KNO_3	20·5	13·2	8·5	5·6	4·3	2·8	1·7	0·4
$NaNO_3$	45·9	39·5	32·8	26·2	20·5	—	10·2	2·7
K_2SO_4	10·4	3·9	1·46	0·55	0·21	—	—	—
$Na_2SO_4 + 10H_2O$	25·6	14·35	5·6	—	1·3	—	—	—
$MgSO_4 + 7H_2O$	50·8	39·3	21·3	—	1·62	—	—	—
$ZnSO_4 + 7H_2O$	54·5	51·1	39	—	3·48	—	—	—
$MnSO_4$	56·25	51·4	—	—	—	2·0	0·66	—
$FeSO_4 + 7H_2O$	37·2	—	—	—	0·3	—	—	—
$CuSO_4 + 6H_2O$	27·2	13·3	3·1	—	0·25	—	—	—

Eine Beziehung der Löslichkeitsverminderung zum Weingeistzusatz liess sich nicht ermitteln; so ist der verhältnismässige Anteil gelösten Salzes, welcher durch einen bestimmten Alkoholzusatz aus der wässerigen Lösung abgeschieden wird, bei den verschiedenen Salzen ganz verschieden, und zeigt sich nur bei den Paaren KCl, $BaCl_2$ und $NaNO_3$, $NaCl$ annähernd proportional. Ebenso wenig lässt sich die Annahme durchführen, der Alkohol entziehe der Lösung unter Abscheidung des Salzes soviel Wasser,

---

[1]) Lieb. Ann. 118, 362. 1861.

bis er ein bestimmtes Hydrat bildet, und dieses mische sich mit der übrigen, gesättigten Lösung; berechnet man nämlich aus dem Salzgehalt die Wassermenge, welche zur gesättigten Lösung erforderlich ist, und nimmt das übrige Wasser mit Alkohol verbunden an, so ist das Verhältnis dieser beiden Komponenten wechselnd. Indessen dürfte doch diese Rechnungsweise eher einen Aufschluss über die obwaltenden Verhältnisse liefern, als die von Schiff vorgeschlagene, nach welcher die gelöste Salzmenge zum Teil als gesättigte Wasserlösung, zum Teil als in dem Gemenge von Alkohol und dem übrigen Wasser gelöst angesehen wird; es wird dadurch das Problem nicht gelöst, sondern verschoben.

Gewisse Salze haben die Eigentümlichkeit, dass ihre wässerig-alkoholische Lösung sich in zwei Teile trennt, von denen eine vorwiegend eine konzentrierte wässerige Salzlösung mit wenig Alkohol, die andere ein konzentrierter Alkohol mit wenig Salz ist. Schiff beobachtete das Verhalten beim Mangansulfat, länger bekannt ist es für Kaliumcarbonat und wird benutzt, um wässerigen Alkohol zu konzentrieren. Die Gesetze dieser Erscheinungen sind noch gänzlich unbekannt.

Einige Jahre später veröffentlichte A. Gerardin[1]) eine ausführliche Arbeit über das gleiche Problem, welcher wir zahlreiche schätzenswerte Daten verdanken, ohne dass jedoch die Theorie der Erscheinung wesentlich geklärt worden wäre. Der Autor untersuchte folgende Salze: NaCl, KCl, $BaCl_2$, PbN_2O_6, BaN_2O_6, NH_4Cl, K_2SO_4, KNO_3, KJ, $SrCl_2$ und $NaC_2H_3O_2$ unter Benutzung von 18 Alkohol-Wassergemischen zwischen 94 und 5·2 Prozent; gleichzeitig wurde der Einfluss der Temperatur festgestellt. Als allgemeines Resultat lässt sich angeben, dass der Charakter der Löslichkeitskurven für wässerigen Alkohol derselbe ist, wie für Wasser. So giebt Chlorkalium ein der Temperatur proportionales Ansteigen der Löslichkeit, welches sich durch die Formel $S = 29·21 + 0·29\,t$ darstellen lässt. Der Temperatur proportional erweist sich auch die Löslichkeitszunahme in wässerigem Alkohol; nachstehende Formeln drücken dies Verhalten für verschiedene Alkoholprozente aus:

Gewichtsproz. Alkohol	
0	$S = 28·5 + 0·29\,t$
5·2	$23·2 + 0·27\,t$
9·8	$19·9 + 0·255\,t$
15·4	$15·7 + 0·233\,t$
23	$11·9 + 0·205\,t$
35	$7·1 + 0·162\,t$
45	$4·2 + 0·125\,t$
65	$1·89 + 0·061\,t$

[1]) Ann. ch. ph. (4) 5, 129· 1865.

Das Gleiche ergiebt sich für Chlorbaryum. Von den übrigen Salzen, deren Löslichkeitskurven annähernd gerade Linien sind (NaCl, BaN_2O_6, K_2SO_4, $MgSO_4$, NH_4Cl, $N_2H_8SO_4$, KJ, PbN_2O_6, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $CuSO_4$), wurden einzelne Repräsentanten untersucht, welche als allgemeinen Satz aussprechen lassen, dass, wenn die Löslichkeitskurve für Wasser eine Gerade ist, sie sich auch für Gemenge von Wasser und Alkohol als solche erweist. Geprüft wurden NaCl, K_2SO_4, NH_4Cl und PbN_2O_6, welche sämtlich in reinem Alkohol unlöslich sind. Eine ähnliche Analogie zeigten die Salze, deren Kurve für Wasser gekrümmt ist. Kaliumchlorat hat z. B. bis etwa zu 25° nahezu eine Gerade, von dort ab erhebt sich die Kurve ziemlich schnell; ganz ähnlich fallen die Kurven für verdünnten Alkohol aus. Ebenso zeigt sich eine nahe Verwandtschaft der Kurven für Salpeter.

Die Abnahme der Löslichkeit ist dabei immer grösser, als die des Wassergehalts im Alkohol, so dass stets Fällung der gesättigten wässerigen Lösung durch Alkohol stattfindet; der Alkohol bindet also einen Teil des Wassers, den er der Lösung entzieht. Irgend eine Gesetzmässigkeit dabei konnte Gerardin nicht ermitteln. Nur mag erwähnt werden, dass der vom Alkohol gebundene Anteil bei leichtlöslichen Salzen wie Jodkalium, Chlorstrontium und Natriumacetat relativ klein ist, so dass die Abnahme der Löslichkeit dem Alkoholgehalt fast proportional ist. Alle genannten Salze sind in absolutem Alkohol unlöslich.

Eine Beziehung, welche indessen ziemlich isoliert ist, muss schliesslich erwähnt werden; es ist die der korrespondierenden Temperaturen. Wenn man nämlich drei Temperaturen bestimmt, für welche jedes der drei Salze KNO_3, PbN_2O_6, $NaNO_3$ gleiche Löslichkeit in Wasser zeigt, so ist die Löslichkeit in verdünntem Alkohol bei diesen Temperaturen gleichfalls dieselbe. Folgende Daten, bei denen leider der Autor die Dezimalen weggelassen hat, illustrieren das Gesagte:

	KNO_3 bei 50°	PbN_2O_6 bei 58°	$NaNO_3$ bei 18°
Wasser	86·3	86·1	86·1
+ 5·2 % Alk.	72	72	72
+ 23 % Alk.	38	38	38
+ 65 % Alk.	6	6	6

Für andere analoge Salze, z. B. die Chloride, findet indessen eine derartige Beziehung nicht statt.

33. Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln. Es ist ein bekanntes und viel benutztes Laboratoriumsexperiment, einer Lösung den gelösten Körper dadurch zu entziehen, dass man dieselbe mit einer anderen Flüssigkeit schüttelt, welche sich mit der ursprünglichen nicht vermischt, wohl aber den gelösten Körper aufnimmt.

Auf diese Weise kann man Alkaloide aus ihrer wässerigen Lösung durch Chloroform, Jod und Brom durch Schwefelkohlenstoff „ausschütteln". Schon die Thatsache, dass die wiederholte Anwendung der Operation vorgeschrieben wird, lässt ersehen, dass es sich hier nicht um absolute Trennungen, sondern um Teilungsvorgänge handelt; die Gesetze der letzteren sind von Berthelot und Jungfleisch ermittelt worden.[1])

Wenn man eine geeignete Lösung (z. Bernsteinsäure in Wasser) mit einer anderen, nicht mischbaren Flüssigkeit (z. B. Äther) einige Zeit durchschüttelt, so verteilt sich der gelöste Körper so zwischen beiden Flüssigkeiten, dass der Gehalt der einen zu dem Gehalt der anderen in einem bestimmten Verhältnis steht, welches von den relativen Mengen beider Flüssigkeiten unabhängig ist. Das Verhältnis der gelösten Mengen in gleichen Volumen beider Flüssigkeiten nennen die Autoren den Teilungskoeffizienten.

Die folgende Tabelle illustriert diesen Satz:

Wasser	Äther	Gehalt im Wasser	Äther	Teilungskoeffizient
70 Cc	30	42·4	7·1	6·0
49	49	43·8	7·4	6·0
28	55·5	47·4	7·9	6·0

Die Zahlen für den Gehalt stellen cbcm Barytwasser dar, welche zur Neutralisation von je 100 cbcm der Lösungen verbraucht wurden.

Der Teilungskoeffizient hängt von der Temperatur und von der Verdünnung ab. Bei Bernsteinsäure, Wasser und Äther wird er mit abnehmender Temperatur und steigender Verdünnung kleiner; letzteres weist die folgende Tabelle aus, welche die gelöste Bernsteinsäure p in Grammen pro 10 cbcm angiebt (Temp. $= 15^0$).

Wasser	Äther	Teilungskoeffizient
p = 0·486	0·073	6·6
0·420	0·067	6·3
0·365	0·061	6·0
0·236	0·041	5·7
0·121	0·022	5·4
0·070	0·013	5·2
0·024	0·0046	5·2

Der Teilungskoeffizient lässt sich annähernd durch $C = 5 \cdot 1 + 3p$ darstellen; er läuft auf einen Grenzwert 5·1 für maximale Verdünnung hinaus.

Während ausser der Bernsteinsäure noch die Benzoesäure Teilungskoeffizienten aufweist, welche mit der Verdünnung abnehmen, findet bei

[1]) Ann. chim. phys. (4) 26, 396. 1872.

Oxal-, Äpfel-, Wein- und Essigsäure ein umgekehrter Gang statt. Ich gebe nur die Interpolationsformel wieder:

$$\text{Benzoesäure} \quad \frac{1}{C} = 63 + 100\,p$$
$$\text{Oxalsäure} \quad C = 10{\cdot}5 - 3{\cdot}3\,p$$
$$\text{Äpfelsäure} \quad C = 49 - 5{\cdot}6\,p$$
$$\text{Weinsäure} \quad C = 133 - 8\,p$$

Ammoniak zeigt gleichfalls einen stark zunehmenden Koeffizienten.

Bei Versuchen mit Brom und Jod in Schwefelkohlenstoff und Wasser ergaben sich ähnliche Verhältnisse.

Zwischen dem Teilungskoeffizienten und der relativen Löslichkeit hat Berthelot vergeblich eine numerische Beziehung gesucht. Zwar nimmt allgemein diejenige Flüssigkeit, welche den fraglichen Stoff reichlicher löst, auch mehr aus der Lösung auf, aber der numerische Wert beider Verhältnisse stimmt nicht überein. So lösen 10 cbcm Schwefelkohlenstoff bei 15° 1·85 Jod, 10 cbcm Wasser 0·014 Jod; das Verhältnis der Löslichkeiten ist somit 1:132, während der Teilungskoeffizient 1:410 ist. Für Bernsteinsäure, Äther und Wasser sind beide Zahlen 10·4 und 6·8.

Berthelot macht sich hier selbst den Einwand, dass das Verhältnis der Löslichkeit für wasserfreien Äther und ätherfreies Wasser bestimmt ist, während der Teilungskoeffizient sich auf Äther bezieht, welcher mit Wasser und auf Wasser, welches mit Äther gesättigt ist. Der Versuch wurde deshalb so wiederholt, dass Äther, Wasser und überschüssige Bernsteinsäure mit einander geschüttelt wurden. Da ergab sich, dass 10 cbcm der ätherischen Lösung 0·103, der wässerigen Lösung 0·609 g Bernsteinsäure enthielten. Das Verhältnis, 6·0, ist diesmal kleiner, als der aus der Interpolationsformel berechnete Teilungskoeffizient 6·9, Berthelot stellt deshalb eine Beziehung zwischen beiden Grössen in Abrede. Indessen ist leicht einzusehen, dass für gesättigte Lösungen in der That das Verhältnis der Löslichkeiten und der Teilungskoeffizient identisch werden müssen. Denn denkt man sich zu einem Gemenge von Äther und Wasser gerade so viel Bernsteinsäure gesetzt, als dasselbe auflösen kann, so wird nach der Trennung jede der beiden Flüssigkeiten eine gesättigte Bernsteinsäurelösung sein, und gleichzeitig stehen dieselben im Lösungsgleichgewicht, indem keine der anderen Bernsteinsäure entziehen kann; das Verhältnis der beiden Gehalte ist also gleichzeitig das der Löslichkeit und das der Teilung.

Berthelot giebt weiter eine Überlegung, welche dazu dienen soll, die Unmöglichkeit einer solchen Identität a priori zu beweisen. Bei Brom gegen Wasser und Schwefelkohlenstoff hat nämlich der Teilungskoeffizient

jederzeit einen endlichen Wert, während die Löslichkeit des Broms in Schwefelkohlenstoff und somit auch das Löslichkeitsverhältnis im Vergleich zum Wasser, unbegrenzt ist. Diese Anomalie verschwindet, wenn man die aus Bequemlichkeitsgründen gewählte Definition des Teilungsverhältnisses, welche sich auf gleiche Volume der Lösungen bezieht, verlässt, und die rationellere Beziehung auf gleiche Quantitäten des Lösungsmittels einführt. Fasst man den Teilungskoeffizienten als das Verhältnis der in gleichen Quantitäten beider Lösungsmittel gelösten Substanzmengen auf, dann wird für den Fall, dass der gelöste Stoff in einem der Lösungsmittel unbegrenzt löslich ist, der Teilungskoeffizient für eine gesättigte, d. h. unendlich viel des Stoffes enthaltende Lösung, gleichfalls unendlich.

Berthelot teilt weiter einige Beziehungen mit, die zwischen dem Teilungskoeffizienten und der chemischen Natur der gelösten Stoffe bestehen, doch sind diese durch zu wenig Beispiele belegt, als dass sie besondere Bedeutung hätten; sie fallen überdies mit denen zwischen chemischer Zusammensetzung und Löslichkeit nahezu zusammen.

Schliesslich wird der für viele Anwendungen wichtige Satz ausgesprochen und begründet, dass in verdünnten Lösungen mehrerer Stoffe die Teilungskoeffizienten so sind, als ob jeder Stoff allein vorhanden wäre.

34. **Dampfdruck von Salzlösungen.** Die Thatsache, dass Wasser, welches Salze gelöst enthält, einen höheren Siedepunkt besitzt, als reines Wasser, ist sehr lange bekannt. Auch sind schon verhältnismässig früh Versuche angestellt worden, diesen Einfluss messend zu verfolgen; so besitzen wir aus dem Jahre 1822 Zahlen von Faraday,[1]) 1824 von Griffiths[2]) über eine ganze Reihe von Salzen.

Später hat Legrand eine grosse Zahl ähnlicher Bestimmungen ausgeführt; ein allgemeines Gesetz hat sich daraus nicht ergeben.[3])

In der That ist auch diese Art, an das Problem heranzutreten, zwar die näherliegende, aber auch die weniger rationelle. Die Bestimmung des Siedepunktes ist die der Temperatur, bei welcher die Dampfspannung der Lösung gleich dem Atmosphärendrucke wird; der Einfluss des Salzes wird also durch die Temperaturerhöhung gemessen, welche erforderlich ist, um die entsprechende Verminderung der Spannung des Wasserdampfes gerade aufzuheben. Da nun die Änderung der Dampfspannung mit der Temperatur noch nicht in ihrem gesetzmässigen Zusammenhange erschlossen

---

[1]) A chim. phys. 20, 324. 1822. [2]) Pogg. 2, 227. 1824. aus Journ. of Science, 78, 90. [3]) Ann. ch. ph. 59, 423. 1835, auch J. pr. Ch. 6, 56. 1835.

worden ist, so ist auch eine Interpretation der Versuchsresultate obengenannter Art zur Zeit unthunlich. Die Umkehrung des Problems, nach welcher nicht mehr die Temperaturen gleichen Dampfdruckes, sondern die Drucke bei gleichen Temperaturen gemessen werden, ist von Gay-Lussac und von Prinsep ausgeführt worden. Ersterer konstatierte, dass eine Salzlösung vom spez. Gew. 1·096 nur $^9/_{10}$ der Dampfspannung des reinen Wassers zeigt, und Prinsep gab an, dass dieses Verhältnis bei allen Temperaturen dasselbe bleibt. In allgemeinerer Weise hat jedoch zuerst v. Babo die Dampfdruckverminderung durch Salze untersucht. Mir sind die Originale seiner Arbeiten nicht zugänglich; aus den Referaten[1]) entnehme ich, dass er die Beziehung zwischen dem Salzgehalt und dem Überschuss der Dampfspannung des Wassers über den der Salzlösung durch zwei geometrische Reihen ausdrückte. Bezüglich dieses Verhältnisses bei verschiedenen Temperaturen kam er zunächst für Chlorcalcium, später für eine grössere Anzahl anderer Salze zu dem Resultat, dass dasselbe bei allen Temperaturen das gleiche sei.

Die Untersuchungen von Wüllner über den Dampfdruck von Salzlösungen datieren seit 1856.[1]) Der Apparat bestand aus mehreren, durch Kanäle in einer Eisenplatte mit einander kommunizierenden, oben geschlossenen Glasröhren, die mit einer Luftpumpe in Verbindung standen. Sie enthielten Quecksilber und einige Kubikcentimeter der zu untersuchenden Salzlösung, eine von ihnen Quecksilber und reines Wasser. Das Ganze wurde in ein Bad von konstanter Temperatur versenkt; nach genügender Verminderung des Druckes konnten durch Vergleichung der Quecksilberstände direkt die Unterschiede der Spannung der Salzlösungen gegen die des reinen Wassers bestimmt werden.

Das allgemeine Resultat, zu welchem Wüllner gelangte, lässt sich wie folgt formulieren: Die Verminderung der Spannkraft des Wassers durch aufgelöste Stoffe (welche bei den Versuchstemperaturen keine merkliche Spannung haben) ist proportional der aufgelösten Menge. Dabei erweist es sich gleichgültig, ob die Salze einfach oder als Gemenge verwendet werden.

Was den Satz von Prinsep betrifft, dass das Verhältnis der Spannkräfte von Salzlösung und Wasser unabhängig von der Temperatur ist, so kann Wüllner denselben nur für gewisse Fälle bestätigen, so für Chlornatrium, Glaubersalz und merkwürdigerweise für mehrere Salzgemenge, deren Bestandteile dem Gesetz nicht folgen. Für mehrere andere Salze

---

[1]) J. B 1848/49, S. 93 u. ib. 1857, 72. [2]) Diss. 1856. Pogg. 103, 529. 1858. ib. 105, 85. 1858, ib. 110, 564. 1860.



wurde eine Abhängigkeit des Verhältnisses von der Temperatur festgestellt, und zwar ergab sich sowohl ein Ansteigen, wie auch ein Abfallen der Verhältnisse mit steigender Temperatur. Bezeichnet man die Verminderung der Dampfspannung, welche 100 T. Wasser durch 1 T. Salz erfahren, mit V, und die Dampfspannung des reinen Wassers mit P, so ist für Kochsalz und Glaubersalz das Verhältnis $\frac{V}{P}$ konstant, für andere Salze dagegen nicht. Wüllner hat die Beziehungen empirisch als Funktionen des Druckes P ausgedrückt und gelangt zu folgenden Formeln:

$NaCl$	$V = 0{\cdot}00601\,P$
Na_2SO_4	$= 0{\cdot}00236\,P$
$NaNO_3$	$= 0{\cdot}00315\,P + 0{\cdot}000000907\,P^2$
KCl	$= 0{\cdot}00390\,P + 0{\cdot}000000538\,P^2$
K_2SO_4	$= 0{\cdot}00383\,P - 0{\cdot}0000019\,P^2$
KNO_3	$= 0{\cdot}00196\,P + 0{\cdot}00000108\,P^2$
$KOH + 2H_2O$	$= 0{\cdot}003320\,P - 0{\cdot}00000432\,P^2$ bis 53°
	$= 0{\cdot}002863\,P$ von 53° bis 100°
$NaOH + 2H_2O$	$= 0{\cdot}004089\,P$
$CaCl_2 + 6H_2O$	$= 0{\cdot}002474\,P - 0{\cdot}000000522\,P^2$

Bei den drei letztgenannten Stoffen, dem Kali, Natron und Chlorcalcium musste Wüllner die angegebenen Mengen Wasser mit dem Körper verbunden annehmen, um das Gesetz der proportionalen Verminderung wiederzufinden. Andere Stoffe, die für gewöhnlich mit Krystallwasser auskrystallisieren, wie das in der Tabelle verzeichnete Glaubersalz, ferner Nickelsulfat, Calciumnitrat und Dinatriumphosphat (HNa_2PO_4), verhielten sich dagegen wie wasserfreie Salze.

Zwischen den Verminderungen der Spannkraft und den übrigen Eigenschaften der Salze ergab sich kein deutlicher Zusammenhang, was schon dadurch vorausgesehen werden konnte, dass erstere von der Temperatur in sehr wechselnder Weise beeinflusst wurde. Doch lässt sich, wenn man die Verminderungen nicht auf gleiche Gewichtsmengen, wie Wüllner, bezieht, sondern auf Mengen, welche im Verhältniss der Molekulargewichte stehen, eine annähernde Konstanz dieser „molekularen" Spannkraftsverminderungen nicht verkennen. Ich habe dieselben für 100° angenähert berechnet; Lösungen, welche auf 1000 g Wasser je eine Molekel der Salze (in Grammen) aufgelöst enthielten, würden folgende Verminderungen der Spannkraft zeigen: $NaCl = 27$, $Na_2SO_4 = 26$, $NaNO_3 = 25$, $KCl = 24$, $K_2SO_4 = 32$, $KNO_3 = 22$, $KOH + 2H_2O = 19$, $NaOH + 2H_2O = 22$, $CaCl_2 + 6H_2O = 35$. Die Werte stimmen, wie man sieht, in grober Annäherung; einzelne Daten, wie z. B. die niedrige Zahl für Kalihydrat, dürften vielleicht auch Ungenauigkeiten in der Bestim-

mung des Prozentgehaltes zuzuschreiben sein. Um die oben geschilderten Beziehungen zu illustrieren, gebe ich aus dem sehr umfangreichen Beobachtungsmaterial einige Auszüge.

Chlornatrium

Temp.	P	V 5 %	10 %	20 %	30 %	Mittel 1 %	$\frac{V}{P}$
19°9	17·38	0·98	1·47	—	4·06	0·149	0·0086
35°0	41·82	1·79	3·11	—	8·13	0.300	0·0072
49°8	91·09	2·84	5·81	11·36	18·20	0·620	0·0068
64°8	185·27	—	9·88	21·45	—	1·090	0·0059
82°2	388·33	—	21·58	46·20	—	2·240	0·0058
100°5	775·40	—	44·90	92·41	—	4·450	0·0057

Salpeter

Temp.	P	5 %	10 %	20 %	25 %	Mittel 1 %	$\frac{V}{P}$
38°4	50·38	0·49	0·99	1·88	2·38	0·099	0·00196
60°9	155·13	1·88	3·56	6·52	8·31	0·33	0·00213
81°0	369·28	4·43	7·88	16·00	19·60	0·81	0·00220
100°6	776·48	11·29	21·21	40·46	—	2·15	0·00277

Chlorcalcium

Temp.	P	15·8 %	34·4 %	83·5 %	Mittel 1 %	$\frac{V}{P}$
16°20	13·71	0·50	0·97	2·80	0·032	0·00233
40°66	56·71	2·68	4·96	11·56	0·144	0·00254
60°00	148·79	5·28	11·25	26·70	0·340	0·00228
80°60	363·43	11·94	27·01	68·18	0·806	0·00222
99°30	741·28	23·00	53·95	133·51	1·582	0·00214

Wenn man die in der vorletzten Kolumne gegebenen Mittelwerte mit den übergeschriebenen Prozentzahlen multipliziert, so erhält man Zahlen, die innerhalb einiger Millimeter mit den beobachteten stimmen und das Proportionalitätsgesetz also innerhalb dieser Grenzen bestätigen. Da indessen die Verminderungen selbst nicht eben gross sind, so erreicht die Genauigkeit der Bestätigung kaum ein Prozent.

Ausserordentlich verwickelte Verhältnisse fand Wüllner bei der Untersuchung solcher Lösungen, welche gleichzeitig mehrere Salze enthielten. In manchen Fällen war die Verminderung der Spannkraft gleich der Summe der den einzelnen Salzen zukommenden Einwirkungen, in anderen Fällen dagegen davon verschieden. Auch liess sich gar keine Beziehung entdecken zwischen der Änderung des Verhältnisses $\frac{V}{P}$ mit der Temperatur bei den Gemengen und den einzelnen Salzen; die einzige Gesetzmässigkeit, welche sich erkennen liess, war die Geltung der Proportionalität zwischen Spannkraftsverminderung und Gehalt.

35. **Gefrieren von Lösungen.** Bereits vor fast hundert Jahren sind

die Gesetze, nach welchen aufgelöste Stoffe die Temperatur des Erstarrens des Lösungsmittels ändern, durch Blagden[1]) erkannt worden, indem derselbe feststellte, dass die Gefrierpunkte wässeriger Lösungen desselben Stoffes proportional der aufgelösten Menge unter den des Wassers herabgedrückt werden. Ferner fand Blagden, dass zwei gleichzeitig anwesende Stoffe so wirken, dass die Gefrierpunktserniedrigung der gemeinsamen Lösung gleich der Summe der Wirkungen ist, welche jeder der beiden Stoffe für sich ausüben würde.

Weiter ergab sich, dass in einzelnen Fällen Abweichungen von dem ersten Gesetze auftraten, in dem Sinne, dass bei grösseren Gehalten die Erniedrigung schneller wuchs, als die Menge des Gelösten. Solches wurde beim Kaliumcarbonat, bei Schwefelsäure u. s. w. beobachtet. Auch das entgegengesetzte Verhalten, das langsamere Wachsen der Gefrierpunktserniedrigung, hat Blagden beobachtet, jedoch giebt er diese Resultate nur mit Vorbehalt.

Blagdens für jene Zeit ungewöhnlich genaue Arbeit geriet indessen vollständig in Vergessenheit, so dass im Jahre 1861 Rüdorff dieselbe Entdeckung noch einmal machte; erst 1871 wies Coppet, nach dessen Auszug ich Blagdens Arbeit referiere, auf die ältere Arbeit hin.

Ehe an die eingehende Betrachtung der Untersuchungen gegangen werden kann, ist die Vorfrage zu erledigen, ob sich aus Salzlösungen reines Eis, oder Eis und Salz zusammen ausscheiden. Schon die altbekannte Thatsache, dass das Meereis beim Auftauen trinkbares Wasser giebt, spricht für die erste Alternative; auch ist die Frage durch eine Diskussion zwischen Rüdorff und Dufour in diesem Sinne entschieden worden. Speziell zeigte Rüdorff durch eine Anzahl verschiedenartiger Versuche, dass der spurenweise Salzgehalt, welcher sich in Eis aus Salzlösungen meist vorfindet, nicht in fester Form darin vorhanden ist, sondern als mechanisch eingeschlossene Mutterlauge, indem unter anderem eine Lösung von Magnesiumplatincyanür, welche farblos ist, auch farbloses Eis giebt, während das Salz in festem Zustande intensiv rot gefärbt ist. Gleiche Resultate erhielt Fritzsche[2]) beim Gefrieren gefärbter Lösungen, wobei das Eis sich farblos ausschied, während eine konzentrierte Farbstofflösung in der Mitte nachblieb. Derselbe wies auf ältere analoge Beobachtungen von Kries[3]) hin.

Unbekannt mit Blagdens Arbeit nahm Rüdorff[4]) in Magnus' Laboratorium dasselbe Problem wieder auf und fand gleichfalls Proportio-

---

[1]) Phil. trans. 78, 277. 1788. [2]) Pet. Ak. Bull. 6, 385 u. 495. 1863. [3]) Schweigg. 11, 26. [4]) Pogg. 114, 63. 1861, ib. 116, 55. 1862 u. ib. 145, 599. 1871.

nalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und Salzgehalt. Aus seinen Zahlen gebe ich folgende Beispiele; M ist der Salzgehalt.

KCl

M	t	$\frac{t}{M}$
1	— 0°45	— 0·450
2	— 0·9	— 0·450
4	— 1·8	— 0·450
6	— 2·65	— 0·442
8	— 3·55	— 0·443
10	— 4·4	— 0·440
12	— 5·35	— 0·446
		— 0·446

$NaNO_3$

M	t	$\frac{t}{M}$
1	— 0°4	— 0·400
2	— 0·75	— 0·375
4	— 1·5	— 0·391
6	— 2·35	— 0·362
8	— 2·9	— 0·360
10	— 3·6	— 0·363
12	— 4·35	— 0·350
14	— 4·9	— 0·355
16	— 5·65	— 0·370

K_2CO_3

M	t	$\frac{t}{M}$
1·41	— 0°45	— 0·319
3·06	— 0·95	— 0·310
5·29	— 1·7	— 0·321
7·715	— 2·45	— 0·318
12·20	— 3·9	— 0·319
14·86	— 4·7	— 0·316
		— 0·317

Das Verhältnis zwischen der Temperaturerniedrigung und der Salzmenge auf 100 Wasser $\frac{t}{M}$ ist, wie man sieht, nahezu konstant. Immer ist das nicht der Fall; zuweilen nimmt der fragliche Quotient mit dem Salzgehalt zu, wie z. B. beim Chlorcalcium.

$CaCl_2$

M	t	$\frac{t}{M}$
1	— 0°4	— 0·400
2	— 0·9	— 0·450
4	— 1·85	— 0·462
6	— 2·85	— 0·476
8	— 3·9	— 0·487
10	— 4·9	— 0·490
14	— 7·4	— 0·528
18	— 10·0	— 0·555

$CaCl_2 + 6 H_2O$

M	t	$\frac{t}{M}$
1·99	— 0°4	— 0·201
4·02	— 0·9	— 0·223
8·21	— 1·85	— 0·225
12·57	— 2·85	— 0·226
17·20	— 3·9	— 0·226
21·80	— 4·9	— 0·224
31·89	— 7·4	— 0·232
43·05	— 10·0	— 0·231
		— 0·227

In solchen Fällen lässt sich indessen gleichfalls ein konstanter Quotient berechnen, wenn man das Salz als mit Wasser verbunden annimmt und demgemäss den Prozentgehalt umrechnet; für Chlorcalcium genügt die Annahme, dass die Lösungen $CaCl_2 + 6 H_2O$ enthalten.

Um in einem solchen Fall die Zahl r der Wasseratome zu bestimmen, welche man mit dem Salz verbunden annehmen muss, hat man den Gehalt der Lösung an diesem Hydrat zu ermitteln. Ist M das Gewicht des wasserfreien Salzes, dessen Molekulargewicht A sei, so sind statt M Teile $M\left(1 + \frac{18}{A} r\right)$ Teile Salz zu rechnen, wobei 18 das Atomgewicht des Wassers ist, und es bleiben statt 100 Wasser nur noch $100 - \frac{18}{A} r \cdot M$, es ist also

der Gehalt S an Hydrat in 100 Wasser

$$S = \frac{(A + 18\,r)\,M}{100\,A - 18\,r\,M} \cdot 100$$

Bei einem zweiten Versuch ist analog

$$S' = \frac{(A + 18\,r)\,M'}{100\,A - 18\,r\,M'} \cdot 100$$

und da nach dem Proportionalitätsgesetz sein muss

$$S : S' = t : t'$$

so folgt

$$r = \frac{100\,A\,(M\,t' - M'\,t)}{18\,M \cdot M'\,(t' - t)}$$

Hiernach berechneten sich folgende Hydrate in den wässerigen Lösungen:

	E
$CaCl_2 + 6\,H_2O$	— 0·227
$BaCl_2 + 2\,H_2O$	— 0·192
$NaBr + 4\,H_2O$	— 0·189
$NaJ + 4\,H_2O$	— 0·152
$MnCl_2 + 12\,H_2O$	— 0·138
$CuCl_2 + 12\,H_2O$	— 0·127
$CuCl_2(NH_4Cl)_2 + 4\,H_2O$	— 0·373
$HCl + 6\,H_2O$	— 0·251
$HJ + 4\,H_2O$	— 0·157
$H_2SO_4 + 9\,H_2O$	— 0·129
$HNO_3 + 4^1/_2\,H_2O$	— 0·230
$NH_3 + 1^1/_2\,H_2O$	— 0·423
$NaOH + 1^1/_2\,H_2O$	— 0·509
$KOH + 2\,H_2O$	— 0·394

Folgende Salze erwiesen sich dagegen wasserfrei:

NH_4Cl	— 0·653
$NaCl$	— 0·600
KCl	— 0·443
NH_4NO_3	— 0·384
$NaNO_3$	— 0·370
KNO_3	— 0·267
K_2CO_3	— 0·317
$Ca(NO_3)_2$	— 0·277

Beistehend sind die Gefrierpunktserniedrigungen für 1 Prozent Salz in der Lösung angegeben.

Besonders bemerkenswert waren die Versuche am Kochsalz und Kupferchlorid. Ersteres ist oben als wasserfrei aufgeführt. So wirkt es indessen nur bis zu einer Gefriertemperatur von — 9°, darüber hinaus zeigt es Abweichungen, welche sich aber unter der Annahme, dass das Salz mit 2 H_2O verbunden sei, erklären lassen. Die nachstehende Tabelle illustriert die Verhältnisse.

NaCl

M	t	$\frac{t}{M}$	$\frac{t}{M_2}$
1	— 0°6	— 0·600	—
2	— 1·2	— 0·600	—
4	— 2·4	— 0·600	—
6	— 3·6	— 0·600	—
8	— 4·8	— 0·600	—
12	— 7·2	— 0·600	—
14	— 8·4	— 0·600	—
15	— 9·2	— 0·613	— 0·340
16	— 9·9	— 0·619	— 0·341
17	— 10·6	— 0·623	— 0·341
18	— 11·4	— 0·633	— 0·343
19	— 12·1	— 0·637	— 0·342
20	— 12·8	— 0·640	— 0·342

Die Kolumne unter $\frac{t}{M_2}$ ist unter der Voraussetzung, dass in der Lösung $NaCl + 2 H_2O$ enthalten sei, berechnet worden.

Die Änderung in der Konstitution der Lösung wird noch anschaulicher beim Kupferchlorid, wo sie mit einer Änderung der Farbe verbunden ist. Verdünnte Lösungen sind nämlich blau und enthalten $CuCl_2 + 12 H_2O$, konzentrierte sind grün und geben nur für die Annahme $CuCl_2 + 4 H_2O$ übereinstimmende Quotienten. M bezieht sich auf wasserfreies Salz.

M	t	$\frac{t}{M_4}$	$\frac{t}{M_{12}}$
2·39	— 0°85	— 0·229	— 0·125
4·91	— 1·8	— 0·232	— 0·129
11·04	— 4·6	— 0·257	— 0·131
14·94	— 6·6	— 0·264	— 0·128
16·43	— 7·4	— 0·267	— 0·127
16·53	— 7·5	— 0·269	— 0·127
20·70	— 10·0	— 0·280	— 0·124
22·45	— 10·95	— 0·280	— 0·118
24·04	— 12·05	— 0·284	— 0·118
25·46	— 12·85	— 0·284	— 0·114
26·04	— 13·1	— 0·282	— 0·110
28·46	— 14·55	— 0·282	— 0·105
33·00	— 17·4	— 0·282	— 0·055
33·88	— 18·15	— 0·285	— 0·093

Bis zu einem Gehalt von 16 Prozent ist die Kolumne für $CuCl_2 + 12 H_2O$ konstant, darüber hinaus die für $CuCl_2 + 4 H_2O$.

36. **Versuche von Coppet.** Zehn Jahre später setzte Coppet[1]) diese

[1]) A. ch. ph. (4) 23, 366. 1871; ib. 25, 502. 1872; ib. 26, 98, 1872.

Untersuchungen fort, indem er sie nach zwei Richtungen erweiterte. Einerseits stellte er fest, dass das Proportionalitätsgesetz auch für übersättigte Lösungen Geltung behält, wodurch eine Möglichkeit genauerer Bestimmungen auch für solche Salze erzielt wurde, die wegen ihrer geringen normalen Löslichkeit in kaltem Wasser nur in kleinem Umfange hatten untersucht werden können. Sodann aber bezog er die Temperaturerniedrigungen nicht mehr, wie Rüdorff, auf gleiche Salzmengen, sondern auf solche, die in molekularen Verhältnissen stehen. Dadurch gelangte er zu einem sehr einfachen Ausdruck des Einflusses der Salze auf den Gefrierpunkt der Lösungen, denn er fand die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen bei analogen Salzen nahezu gleich gross. Lösungen, deren Gehalt im Verhältnis der Molekulargewichte der aufgelösten Salze steht, gefrieren also nahezu bei gleicher Temperatur.

Ich gebe nachstehend die Tabelle wieder, in welcher Coppet die Resultate, zu denen seine Versuche geführt haben, mit denen von Blagden und Rüdorff vereinigt. Unter h steht der Erniedrigungskoeffizient (für 1 Prozent Salz), unter H die molekulare Erniedrigung.

	h	H
KCl	0·451	33·6
KBr	0·292	34·8
KJ	0·212	35·2
$NaCl + 2H_2O$*	—	$<$ 33·8
$NaCl + 3H_2O$*	—	$>$ 31·4
$NaBr + 3H_2O$	0·216	33·9
$NaJ + 3H_2O$	0·170	34·7
NH_4Cl	0·650	34·8
$KOH + 2H_2O$	—	$<$ 33·9
$NaOH + 1^1/_2H_2O$	—	$<$ 34·1
NH_4OH*	0·542	19·0
$BaCl_2 + 15H_2O$*	—	$>$ 43·4
$SrCl_2 + 15H_2O$*	—	$>$ 41·6
$CaCl_2 + 15H_2O$*	0·1135	43·2
$CuCl_2 + 15H_2O$*	0·127	44·5
$MnCl_2 + 15H_2O$*	0·138	47·2
KNO_3	0·267	27·0
$NaNO_3$	0·310	26·4
$K_2CO_3 + 6H_2O$*	0·161	39·6
K_2CrO_4	0·196	38·1
K_2SO_4	0·201 — 0·244	35·0 — 39·0
$(NH_4)_2SO_4$	0·276	36·4
$FeSO_4 + 7H_2O$	0·055	15·3
$ZnSO_4 + 7H_2O$	0·055	15·8
$MgSO_4 + 7H_2O$	0·073	18·0
$CuSO_4 + 5H_2O$	0·070	17·5

Die mit einem Stern versehenen Formeln entsprechen Hydraten, welche im festen Zustande nicht bekannt sind; die mit einem $>$ oder $<$ bezeichneten Zahlen sind auf Grundlage bestimmter Annahmen berechnet, welche weiter unten erwähnt werden sollen.

Wie man sieht, sind die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen in den Gruppen analoger Stoffe nahezu gleich gross. Von Gruppe zu Gruppe sind sie verschieden, bewegen sich aber doch in denselben Dimensionen. Dabei ist bemerkenswert, dass es keinen Einfluss hat, ob das Salz mit Krystallwasser oder ohne solches in der Lösung existiert, wie namentlich an den Haloidverbindungen des Kaliums und Natriums deutlich wird.

Einen grossen Teil seiner Arbeit widmet Coppet dem Studium der Ausnahmen vom Proportionalitätsgesetze, welche einige Stoffe zeigen. Oben ist schon angegeben worden, in welcher Weise Rüdorff diejenigen Fälle erklären konnte, in denen die Erniedrigung schneller zunahm, als der Salzgehalt, nämlich durch Annahme von chemisch an den gelösten Stoff gebundenem Wasser. Coppet zeigt hier, dass das von Rüdorff gegebene Beispiel am Chlornatrium nicht ganz der Wirklichkeit entspricht. Eigene Versuche ergaben, dass nicht etwa erst unter -9^0, wie bei Rüdorff, die Quotienten zu wachsen anfangen und dadurch die Bildung eines Hydrates andeuten, sondern dass das schon bei den verdünntesten Lösungen geschieht. Es wäre auch den übrigen Analogien ganz widersprechend, wenn die Bildung eines wasserhaltigen Salzes derart an eine bestimmte Temperatur gebunden wäre, dass über derselben alles Salz wasserfrei, unter derselben alles wasserhaltig ist. Alles, was wir über die Verbindungen wissen, deren Bestand von der Temperatur abhängt, zwingt uns im Gegenteil zu der Annahme, dass die Aufnahme des Hydratwassers an ein breiteres Temperaturintervall gebunden ist und innerhalb desselben allmählich stattfindet, wie dem auch die genaueren Versuche Coppets entsprechen. Das andere, von Rüdorff genauer untersuchte Beispiel mit dem Kupferchlorid zeigt gleichfalls durch die ganz allmähliche Farbewandlung von grün in blau bei steigender Verdünnung und fallender Temperatur, dass es sich hier gleichfalls um Hydratationsprozesse handelt, welche sich innerhalb einer beträchtlichen Breite und keineswegs plötzlich vollziehen.

Viel erheblichere Schwierigkeiten bieten der Erklärung solche Stoffe, welche in abnehmendem Masse den Gefrierpunkt ihrer Lösungen erniedrigen. Rüdorff hat in seinen älteren Publikationen keine Beispiele dafür mitgeteilt, obwohl ihm, wie er später [1]) angiebt, solche wohl bekannt waren;

[1]) Pogg. 145, 599. 1871.

erst Coppet machte auf diese Fälle aufmerksam. Ein besonders deutliches Beispiel liefert das Ammoniumnitrat:

M	t	$\frac{M}{t}$
2	— 0·83	— 0·415
5	— 2·03	— 0·406
6	— 2·40	— 0·400
10	— 3·85	— 0·385
12	— 4·55	— 0·379
20	— 6·90	— 0·345
30	— 9·35	— 0·312
40	— 11·75	— 0·294
50	— 13·60	— 0·272
60	— 15·60	— 0·260
70·24	— 17·40	— 0·248

In dieselbe Klasse gehören noch die Nitrate von Natrium, Baryum, Calcium, Strontium, Blei und Natriumsulfat und -carbonat. Rüdorff führt dazu noch Silbernitrat, Ammoniumnitrat, Rhodanammonium und Essigsäure an.

Was die Erklärung dieser Thatsache anlangt, so hatte Rüdorff aus Mangel an einer solchen seiner Zeit die entsprechenden Messungen nicht veröffentlicht. Auch Coppet, welcher die theoretische Möglichkeit ähnlicher Erscheinungen für den Fall, dass in der Lösung mehrere partiell zersetzte Hydrate existieren, dargelegt hat, weiss sich gegenüber diesen Stoffen, von welchen mehrere zweifellos wasserfrei sind, nicht anders zu helfen, als mit der Annahme, dass die Salze durch die Wirkung des Wassers oder der Temperaturerniedrigung „modifiziert" seien, eine Erklärung, die ein Verzicht auf eine solche ist.

Vielleicht darf man die Anomalie so erklären, dass in den konzentrierteren Lösungen mehrere Molekeln zu einer vereinigt sind, so dass etwa in den konzentrierten Lösungen des Ammoniumnitrats Molekeln von der Formel $(NH_4NO_3)_2$ vorhanden sind, welche bei weiterem Wasserzusatz progressiv zerfallen. Da die Gefrierpunktserniedrigung wesentlich von der Zahl der Molekeln, nicht aber von der der Atome in der Molekel abhängt, so muss sie entsprechend geringer ausfallen, je mehr Molekeln sich zu einer einzigen vereinigen.

Zum Schlusse teile ich noch eine Tabelle Rüdorffs mit, die eine grosse Zahl neuerer Bestimmungen enthält. Ich füge die von Rüdorff nicht berechneten molekularen Erniedrigungen hinzu.

$(NH_4)_2O + 2H_2O$	0·423	37·2
$K_2O + 5H_2O$	0·399	$73·4 = 2 \times 36·7$
$Na_2O + 4H_2O$	0·500	$77·4 = 2 \times 38·7$

$HCl + 6H_2O$	0·251	36·3
NaCl (bis 16 Proz.)	0·600	35·1
$NaCl + 2H_2O$ über 16 Proz.)	0·341	32·2
KCl	0·446	33·2
NH_4Cl	0·635	34·0
$CaCl_2 + 6H_2O$	0·227	49·7
$BaCl_2 + 2H_2O$ (bis 24 Proz.)	0·190	46·4
$BaCl_2 + 6H_2O$ (über 24 Proz.)	0·150	47·4
$SrCl_2 + 12H_2O$	0·120	44·9
$MnCl_2 + 12H_2O$	0·138	47·0
$CoCl_2 + 12H_2O$	0·142	49·2
$NiCl_2 + 12H_2O$	0·140	48·2
$CuCl_2 + 4H_2O$ (über 20 Proz.)	0·283	58·3
$CuCl_2 + 12H_2O$ (bis 20 Proz.)	0·127	44·4
$CuCl_2 2NH_4Cl + 4H_2O$	0·373	$113·4 = 45·4 + 2 \times 34·0$
$HJ + 4H_2O$	0·157	31·4
KJ	0·212	35·2
$NaJ + 4H_2O$	0·152	33·7
$CdJ_2 + 12H_2O$	0·030	$17·4 = {}^1/_2\ 34·8$
KBr	0·292	34·8
$NaBr + 4H_2O$	0·189	33·1
$H_2N_2O_6 + 9H_2O$	0·231	$66·5 = 2 \times 33·3$
CaN_2O_6	0·277	45·4
SrN_2O_6	0·184	38·8
$MgN_2O_6 + 12H_2O$	0·132	48·3
$ZnN_2O_6 + 12H_2O$	0·113	45·8
$MnN_2O_6 + 12H_2O$	0·116	45·7
$CdN_2O_6 + 12H_2O$	0·095	42·9
$CuN_2O_6 + 12H_2O$	0·111	44·7
$NiN_2O_6 + 12H_2O$	0·114	45·3
$H_2SO_4 + 9H_2O$	0·129	33·5
K_2SO_4	0·201	35·0
Na_2SO_4	0·297	42·2
$(NH_4)_2SO_4$	0·269	35·5
$MgSO_4 + 7H_2O$	0·072	$17·7 = {}^1/_2\ 35·4$
$ZnSO_4 + 7H_2O$	0·058	$16·6 = {}^1/_2\ 33·2$
$NiSO_4 + 7H_2O$	0·055	$15·4 = {}^1/_2\ 30·8$
$CuSO_4 + 5H_2O$	0·065	$16·2 = {}^1/_2\ 32·4$
$MnSO_4 + 12H_2O$	0·037	$13·6 = {}^1/_2\ 27·2$
$MnSO_4(NH_4)_2SO_4$	0·181	$51·0 = 15·5 + 35·5$
$CdSO_4(NH_4)_2SO_4$	0·145	$49·3 = 13·8 + 35·5$
K_2CrO_4	0·194	37·6
$NaC_2H_3O_2 + 5H_2O$	0·202	34·8
K_2CO_3	0·317	43·7
KCNS	0·320	31·0

Die molekularen Erniedrigungen bewegen sich, wie man sieht, abgesehen von einzelnen Ausnahmen um die Werte 16, $2 \times 16 = 32$, $3 \times 16 = 48$

herum, freilich innerhalb ziemlich weiter Grenzen, und geben somit eine Art Bestätigung für den Satz von Coppet.

37. **Untersuchungen von Raoult.** In neuerer Zeit ist das Problem der molekularen Gefrierpunktserniedrigungen in weitestem Umfange von Raoult untersucht worden. Derselbe dehnte seine Versuche über andere Stoffe aus und unterwarf ihnen zunächst die organischen Verbindungen in wässeriger Lösung. Es ergab sich, dass für dieselben die molekulare Gefrierpunktserniedrigung gleichfalls nahezu konstant war. Die äussersten Grenzen waren 15·5 und 22·9; lässt man diese Werte weg, so bleiben als äusserste 16·6 und 19·9 nach. Es sind etwa 30 Stoffe untersucht worden; ich gebe einen Teil der Messungen wieder.

Methylalkohol	17·3	Essigsäure	19·0
Glycerin	17·1	Oxalsäure	22·9
Mannit	18·0	Milchsäure	19·2
Zucker	18·5	Weinsäure	19·5
Salicin	17·2	Äther	16·6
Phenol	15·5	Äthylacetat	17·8
Pyrogallol	16·3	Blausäure	19·4
Chloralhydrat	18·9	Acetamid	17·8
Aceton	17·1	Äthylamin	18·5

Die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen sind für Lösungen von einem Gramm-Molekulargewicht in 100 g Wasser berechnet; beobachtet sind sie meist an zehnfach verdünnteren Lösungen, eine Gramm-Molekel pro Liter.[1]) In einer zweiten Mitteilung[2]) berichtet Raoult über analoge Versuche mit Lösungen in Benzol. Das letztere war sehr rein und erstarrte bei 4°96. Wiederum waren etwa 30 Stoffe untersucht worden, und auch hier zeigte sich die auf molekulare Mengen bezogene Gefrierpunktserniedrigung sehr konstant, nur von 48·6 bis 51·8 schwankend. Einige Zahlen sollen auch dies Ergebnis illustrieren.

Jodmethyl	50·4	Äther	49·7
Chloroform	51·1	Äthylsulfid	51·8
Schwefelkohlenstoff	49·7	Senföl	51·4
Hexylwasserstoff	51·3	Tributyrin	48·7
Nitrobenzol	48·0	Aldehyd	48·7
Naphtalin	50·0	Kampfer	51·4
Methylnitrat	49·3	Aceton	49·3

Gleiche Ergebnisse erhielt Raoult mit anderen Lösungsmitteln, deren Schmelzpunkte dazu notiert sind, nämlich Nitrobenzol (5°28), Äthylendibromid (9°72), Ameisensäure (8°52), Essigsäure (16°75), indem er mehr als 200 verschiedene Stoffe löste.[3]) Nur fand sich für eine Reihe von

[1]) C. rend, 94, 1517. 1882. [2]) C. rend. 95, 188. 1882. [3]) C. rend. 95, 1030. 1882.

Stoffen die molekulare Gefrierpunktserniedrigung nur halb so gross, wie für die Mehrzahl; es liegt die Annahme nahe, dass dieselben innerhalb des Lösungsmittels Doppelmolekeln bilden.

Aber nicht nur für alle Lösungen in einem und demselben Lösungsmittel gelten diese einfachen Beziehungen; auch beim Vergleich der für verschiedene Lösungsmittel gefundenen Konstanten treten sie auf. Die mittlere molekulare Gefrierpunktserniedrigung beträgt für Lösungen in Wasser 37 (resp. 18·5), in Ameisensäure 28. in Essigsäure 39, in Benzol 49, in Nitrobenzol 70·5, in Äthylendibromid 117. Dividiert man diese Zahlen durch das Molekulargewicht des Lösungsmittels, so erhält man:

Wassser	2·050 = 3 × 0·683	Benzol	0·628
Ameisensäure	0·608	Nitrobenzol	0·600
Essigsäure	0·650	Äthylendibromid	0·623

wiederum annähernd konstante Quotienten. Es lässt sich daher folgendes Gesetz aussprechen:

Eine Molekel irgend eines zusammengesetzten Stoffes, in 100 Molekeln einer Flüssigkeit gelöst, erniedrigt deren Erstarrungspunkt um eine nahezu konstante Grösse, 0°62 C. Dabei müssen freilich zuweilen die gebräuchlichen Molekulargrössen verdoppelt, resp. verdreifacht werden; letzteres speziell beim Wasser.

Eine neuerlich veröffentlichte Untersuchung über die Erstarrungspunkte alkalischer Lösungen [1]) bestätigt in grossen Zügen das eben ausgesprochene Gesetz, doch zeigen sich erhebliche Abweichungen, von 35 bis 49, bei den starken Basen. Bezüglich der Einzelheiten der Versuche muss die in Aussicht gestellte ausführliche Abhandlung abgewartet werden.

38. **Kryohydrate.** Da die Löslichkeit der Salze in Wasser meist mit fallender Temperatur abnimmt, so muss es im allgemeinen für jedes Salz eine bestimmte Lösung geben, welche bei ihrer Gefriertemperatur gerade gesättigt ist. Kühlt man diese ab und verhindert durch Zusatz von etwas Eis und festem Salz die Überkaltung, so muss sich aus einer solchen Flüssigkeit Salz und Eis in demselben Verhältnis in fester Gestalt ausscheiden, in welchem beide gelöst sind; die Temperatur bleibt dabei unverändert, bis alles erstarrt ist. Ebenso wird bei Zufuhr von Wärme sich das entstandene Gemenge verflüssigen und wie ein homogener Stoff dabei so lange eine unveränderte Temperatur zeigen, bis alles geschmolzen ist.

Guthrie hat die auf diese Weise entstehenden Körper Kryohydrate genannt [2]) und sie, da sie in bezug auf Konstanz des Schmelz- und Er-

[1]) C. rend. 97, 941. 1883. [2]) Phil. Mag. (4) 49, 1 ff. 1875; ib. (5) 1, 49 und (2) 211. 1876.



starrungspunktes sowie der Zusammensetzung sich den gewöhnlichen chemischen Verbindungen anschliessen, auch für solche gehalten. Es ist indessen durch eine Untersuchung von Offer[1]) nachgewiesen worden, dass kein Grund vorliegt, diese Körper für wirkliche Verbindungen zu halten. Die oben entwickelten Verhältnisse erklären völlig die Konstanz des Schmelzpunktes und der Zusammensetzung; letztere lässt sich ohnedies niemals genau nach atomistischen Verhältnissen ausdrücken. Es handelt sich offenbar hier um Substanzen, die analog sind den auf S. 370 besprochenen Gemengen von konstantem Siedepunkt; auch ist es wahrscheinlich, wenn auch noch nicht untersucht, dass die Zusammensetzung der Kryohydrate wie dort vom Druck abhängig ist, da dieser einen verschiedenen Einfluss auf die Löslichkeit und den Gefrierpunkt hat.

Offer zeigt nun, dass die Kryohydrate niemals wohlausgebildete, durchsichtige Krystalle geben, sondern stets undurchsichtige Massen, dass Alkohol aus ihnen das Eis auflöst, während ein Schwamm von festem Salz zurückbleibt, dass ferner die Lösungswärme eines Kryohydrats die Summe der dem Salze und dem Eise zukommenden ist und dass endlich auch das spezifische Gewicht gleich dem nach den Verhältnissen berechneten mittleren der Bestandteile ist. Die beiden letzten Thatsachen zeigen, dass bei der Bildung des Kryohydrats weder Wärmetönung noch Volumveränderung eintritt, während diese bei wirklichen chemischen Verbindungen nie ausbleiben. Die Kryohydrate sind also nicht als chemische Verbindungen anzusehen.

Für die Erzielung konstanter Temperaturen unter Null lassen sich diese Gemenge vorzüglich verwerten, da man die geschmolzenen Anteile immer wieder in einer Kältemischung zum Erstarren bringen kann, um die Temperatur beliebig lange beim Schmelzpunkte des Kryohydrats zu erhalten.

Die von Guthrie an Salzgemengen beobachteten eigentümlichen Erscheinungen lassen sich ausreichend durch den gegenseitigen Einfluss der Salze auf ihre Löslichkeit erklären.

Die weiteren Erörterungen Guthries über die Löslichkeit der Salze unter 0° und die Auffassung der ungesättigten Lösungen als Auflösungen von Eis in Kryohydrat, der übersättigten als Lösungen von Salz in Kryohydrat können übergangen werden, da die Thatsachen auf Grund unserer Kenntnisse über das Gefrieren von Salzlösungen vorausgesehen werden können.

39. Vergleich der Gefrierpunkts- und Dampfdruckverminderung. Die enge Beziehung zwischen den Änderungen der Dampfspannung und

[1]) Wien. Ak. Ber. 81 II. 1058. 1880.

des Gefrierpunktes durch Zusatz von Salz zum Wasser, welche sich in der übereinstimmenden Form der Gesetze ausspricht, denen beide unterworfen sind, lässt auch eine Beziehung der numerischen Werte beider Einflüsse vermuten, und zieht man die von Coppet gefundene annähernde Konstanz der molekularen Gefrierpunktserniedrigung zusammen mit der bisher nicht bemerkten analogen Beziehung der Dampfdrucksverminderungen in betracht, so lässt sich von vornherein eine annähernde Proportionalität beider Grössen als wahrscheinlich ansehen. Eine solche ist auch von Raoult[1]) gefunden worden. Derselbe untersuchte 18 Salze in bezug auf beide Eigenschaften; die Spannkraftsverminderungen beziehen sich auf 100° und sind teils im Barometer, teils aus den Siedepunkten bestimmt.

Salz	Gefrierp.	Dampfspannung	
Quecksilberchlorid	0·048	0·058 × 7·6	15·7
Quecksilbercyanid	0·059	0·087 × 7·6	21·9
Bleinitrat	0·104	0·110 × 7·6	36·3
Baryumnitrat	0·145	0·137 × 7·6	35·6
Silbernitrat	0·145	0·160 × 7·6	27·2
Ferridcyankalium	0·146	0·165 × 7·6	54·3
Kaliumchromat	0·200	0·213 × 7·6	41·3
Kaliumsulfat	0·210	0·201 × 7·6	35·0
Kaliumjodid	0·215	0·225 × 7·6	37·3
Kaliumchlorat	0·215	0·240 × 7·6	29·4
Kaliumnitrat	0·245	0·280 × 7·6	28·3
Ammoniumsulfat	0·273	0·230 × 7·6	28·1
Kaliumbromid	0·295	0·310 × 7·6	36·9
Natriumnitrat	0·347	0·380 × 7·6	32·3
Ammoniumnitrat	0·378	0·361 × 7·6	32·5
Kaliumchlorid	0·446	0·450 × 7·6	33·5
Natriumchlorid	0·660	0·604 × 7·6	35·3
Ammoniumchlorid	0·639	0·565 × 7·6	30·2

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass die Salze sich in betreff ihres Einflusses auf den Gefrier- wie den Siedepunkt in nahezu dieselbe Reihe ordnen; um den Vergleich beider anschaulicher zu machen, ist die zweite Reihe mit dem Mittelwert des Verhältnisses, 7·6, dividiert worden. Dabei nimmt im allgemeinen der Einfluss in dem Masse zu, wie das Atomgewicht abnimmt. Ich habe zu der zweiten Kolumne die von Raoult nicht gegebenen Produkte mit letzterem hinzugefügt, man überzeugt sich, dass sie bei analogen Salzen annähernd konstant sind.

Die von Raoult empirisch gefundene Beziehung ist schon viel früher[2]) von Guldberg theoretisch abgeleitet worden. Da nämlich bei der Gefrier-

[1]) C. rend. 87, 167. 1878. [2]) C. rend. 70, 1349. 1870.

temperatur einer Salzlösung Salzlösung und Eis neben einander existieren können, so lässt sich durch eine ähnliche Überlegung, wie eine oben gebrauchte (S. 365), schliessen, dass der Dampfdruck über Eis und der Lösung bei der Gefriertemperatur derselben gleich sein muss, indem sonst ein perpetuum mobile möglich wäre. Angenommen es sei in einem Coordinatensystem, dessen Abscissen Temperaturen, dessen Ordinaten Dampfdrucke sind, (Fig. 33) w die Druckkurve des Wassers, e die des Eises, von der Kirchhoff nachgewiesen hat, dass sie bei 0° an die des Wassers mit einem Knick ansetzt, l endlich die der Lösung, so ist der Gefrierpunkt derselben durch die Abscisse des Durchschnittspunktes von e und l bestimmt. Nun lässt sich nach dem Babo-Wüllnerschen Gesetz die verhältnismässige Verminderung des Dampfdrucks p der Lösung gegen den des Wassers p_0 durch die Formel $\frac{p_0 - p}{p_0} = \alpha c$ ausdrücken, wo c die Konzentration, nämlich die Salzmenge dividiert durch die Wassermenge, und α eine Konstante ist. Die Annahme Babos, dass das Verhältnis $\frac{p_0 - p}{p_0}$ für alle Temperaturen dasselbe bleibt, ist freilich nicht ganz genau, wenigstens nicht für alle Salze, wird aber bei verdünnten Lösungen wenig von der Wahrheit abweichen.

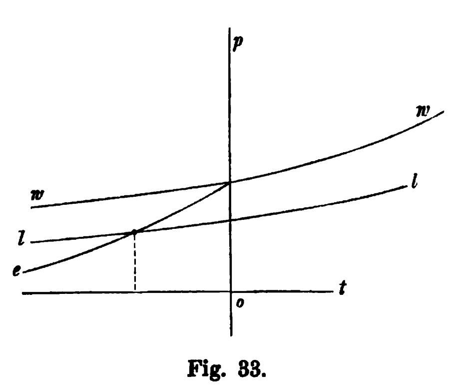


Fig. 33.

Für die Druckgrössen lässt sich noch ein anderer Ausdruck aufstellen. In der mechanischen Wärmetheorie wird bewiesen, dass zwischen der Wärmemenge r_0, welche zur Verdampfung der Masseneinheit Flüssigkeit, hier Wasser, erforderlich ist, dem Druck und dem Volum v des gesättigten Dampfes folgende Beziehung besteht:

$$\frac{r_0}{AT} = \frac{dp_0}{dT} \cdot v\ ^{1)}$$

wo T die absolute Temperatur und $\frac{1}{A}$ das mechanische Äquivalent der Wärme ist. Ersetzt man v aus der Gleichung $p_0 v = RT$, wo R den Wert 47058 für Wasserdampf hat, so folgt $\frac{r_0}{ART^2} = \frac{d}{dt} \log p_0$.

Für Eis gilt eine gleiche Formel, nur wird die Verdampfungswärme

[1] Streng genommen müsste v um das Volum des Wassers vermindert werden.

r_1 derselben grösser, indem die Schmelzwärme dazu kommt; wir haben $\frac{r_1}{ART^2} = \frac{d}{dt} \log p_1$, wo p_1 der Dampfdruck des Eises ist; der Unterschied beider ergiebt sich zu $\frac{r_1 - r_0}{ART^2} = \frac{d}{dt}\left(\log \frac{p_1}{p_0}\right)$. Nun ist $r_1 - r_0$, wie schon erwähnt, die Schmelzwärme r des Eises, die den Wert $r = 79 \cdot 04 + 0 \cdot 49\,t$ hat. Substituieren wir, so folgt:

$$d \log \frac{p_1}{p_0} = \frac{79 \cdot 04 + 0 \cdot 49\,t}{ART^2}\, dt$$

Das Integral giebt annähernd $\log \frac{p_1}{p_0} = 0 \cdot 00954\,t$ für die Dampfkurve des Eises. Nun war oben gefunden worden $\frac{p_0 - p_1}{p_0} = \alpha c$, es ist somit $\frac{p_1}{p_0} = 1 - \alpha c$ und wir haben

$$\log \frac{p_1}{p_0} = 0 \cdot 00954\,t = \log (1 - \alpha c).$$

Entwickelt man den Logarithmus und vernachlässigt die Glieder vom zweiten ab, so folgt $0 \cdot 00954\,t = -\alpha c$, oder

$$t = -105\,\alpha c$$

Durch die Kombination der Gleichung für die Dampfkurve des Eises und der für die der Salzlösung unter Elimination des gleichen Druckes ist der Durchschnitt beider ermittelt worden, und wir haben eine Beziehung zwischen der Änderung des Dampfdruckes durch den Salzgehalt und der entsprechenden Änderung des Gefrierpunktes gewonnen. Dieselbe ist nichts anderes als das Gesetz von Blagden: der Gefrierpunkt $-t$ ändert sich proportional dem Salzgehalt c. Berechnet man aus den Versuchen von Wüllner die Konstante α, die verhältnismässige Verminderung des Dampfdruckes durch den Salzgehalt Eins, und führt die entsprechenden Werte in die Gleichung $t = -105\,\alpha c$ ein, so erhält man die Verminderung des Gefrierpunktes. In der nachstehenden Tabelle ist das Ergebnis dieser Rechnung dargelegt, indem $c = \frac{1}{100}$ gesetzt ist.

	nach Wüllner	nach Rüdorff
$NaCl$	0·601	0·600
KCl	390	443
Na_2SO_4	236	297
K_2SO_4	383	201
$NaNO_3$	315	370
KNO_3	196	267
$CaCl_2 + 5H_2O$	247	227
$KOH + 2H_2O$	332	395
$NaOH + 1\frac{1}{2}H_2O$	409	509

Eine grössere Übereinstimmung, als die vorliegende angenäherte, lässt sich nicht erwarten, da die Dampfdruckverminderungen bei höherer Temperatur bestimmt sind, während sie für Temperaturen unter Null in Rechnung genommen wurden.

Hält man dieses theoretische Ergebnis mit den Sätzen von Coppet und Raoult über die Beziehung des Molekulargewichtes zum Gefrierpunkt der Lösungen zusammen, so wird man auf sehr weitgehende Konsequenzen in bezug auf die Dampfspannungen von Lösungen bei niederer Temperatur geführt. Da indessen noch gar keine Versuche vorhanden sind, in dies Gebiet experimentell einzudringen, so begnüge ich mich mit den gemachten Andeutungen.

Neuerdings hat F. Kolacek, offenbar ohne von Guldbergs Arbeit Kenntnis zu haben, eine ähnliche Rechnung mit gleichem numerischen Resultat gegeben.[1])

Fünftes Kapitel. Lichtbrechung in Flüssigkeiten.

1. **Der Brechungskoeffizient.** Beim Übergang aus einem homogenen Medium in ein anderes verlässt, wie bekannt, ein Lichtstrahl im allgemeinen seine bisherige Richtung und nimmt eine neue an, er wird gebrochen. Die Richtung des gebrochenen Strahles ist durch das Gesetz geregelt, dass derselbe erstens in der durch den Einfallsstrahl und die Normale des vom Strahl getroffenen Punktes der Grenzfläche bestimmten Ebene liegt, und dass zweitens der Sinus des Winkels, den der einfallende Strahl mit der Normalen bildet, zu dem Sinus des Winkels zwischen dem gebrochenen Strahle und der Normalen in einem konstanten Verhältnis steht, welches nur von der Natur der beiden Medien abhängt. Man nennt dieses Verhältnis den Brechungskoeffizienten des einen Mediums in bezug auf das andere. In der Physik wird ferner bewiesen, dass, falls man das Licht als eine Wellenbewegung auffasst, das fragliche Verhältnis des Sinus gleich ist dem Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit welchen sich das Licht durch die Medien fortpflanzt.

Hieraus geht hervor, dass die Brechungskoeffizienten Verhältniszahlen sind, deren Wert von einer willkürlich zu bestimmenden Einheit abhängt. Man hat als solche die Geschwindigkeit gewählt, mit welcher sich das Licht im sogenannten leeren Raum fortpflanzt; dieselbe ist durch astro-

---

[1]) Wied. 15, 38. 1882.



nomische und physikalische Messungen übereinstimmend und annähernd gleich 30 Millionen Meter in der Sekunde gefunden worden. Praktisch werden die Brechungskoeffizienten fast immer im Vergleich mit atmosphärischer Luft ausgewertet, in welcher die Geschwindigkeit des Lichtes kleiner ist, als im leeren Raume, und zwar etwa im Verhältnis 1 : 1·000294. Man kann die auf den leeren Raum bezogenen Brechungskoeffizienten absolute nennen; die gewöhnlichen, in der Luft bestimmten, müssten durch Multiplikation mit dem Faktor 1·000294 auf erstere zurückgeführt werden. Diese Reduktion wird indessen in den meisten Fällen unterlassen, obwohl bei genauen Messungen nicht nur dieser Faktor, sondern auch die Abhängigkeit desselben von der Wellenlänge des Lichtes von Belang ist. Für stöchiometrische Zwecke kann man allerdings gegenwärtig diese Einflüsse noch vernachlässigen, da die übrigen Messungsfehler sehr viel mehr zu betragen pflegen.

2. **Bestimmung der Brechungskoeffizienten.** Zur praktischen Ermittelung des Verhältnisses der Lichtgeschwindigkeiten bedient man sich beinahe ausschliesslich des Gesetzes der konstanten Sinusverhältnisse, und zwar ist von den hierhergehörigen Methoden die Bestimmung der Ablenkung eines Lichtstrahls durch ein Prisma die gebräuchlichste. Schon Fraunhofer[1]) hatte dies Verfahren unter Benutzung eines Theodolits zu einem hohen Grade von Genauigkeit gebracht; praktische Form erhielt es aber erst durch das von Meyerstein[2]) konstruierte Spektrometer. Der Apparat besteht aus einem festen Kollimator, in welchen das Licht durch einen feinen Vertikalspalt tritt, und einem an einem Teilkreise beweglichen Fernrohr. Man stellt letzteres auf Unendlich ein, zieht das Spaltrohr aus, bis der Spalt im Fernrohr scharf erscheint, und bestimmt die Ablenkung, welche das aus dem Kollimator tretende parallele Strahlbündel erfährt, wenn es durch das zu untersuchende Prisma gegangen ist, indem man mit dem Fernrohr das abgelenkte Spaltbild aufsucht. Da die Grösse der Ablenkung von der Stellung des Prismas zum Lichtstrahl abhängig ist und bei symmetrischer Lage, wo der Eintritts- gleich dem Austrittswinkel ist, ihren kleinsten Wert erreicht, so bewegt man gewöhnlich das Prisma so lange, bis dies Minimum der Ablenkung erreicht ist, d. h. bis das Spaltbild bei jeder Drehung des Prismas sich in gleichem Sinne entfernt. Für diesen Fall ist die am Teilkreise zu beobachtende Ablenkung δ mit dem Einfallswinkel i und dem Brechungswinkel r verknüpft durch die Beziehung $\delta = 2\,(i - r)$, während andererseits der brechende Winkel des Prismas ω dem doppelten Brechungswinkel r gleich

[1]) Denkschr. Ak. München 5, 193. 1814. [2]) Pogg. 98, 91. 1856.

ist; $\omega = 2r$. Aus beiden Daten ergiebt sich der Brechungskoeffizient $n = \frac{\sin i}{\sin r}$ zu $n = \frac{\sin \frac{\omega + \delta}{2}}{\sin \frac{\omega}{2}}$. Den brechenden Winkel ω bestimmt man, indem man den Winkel misst, um welchen das Prisma gedreht werden muss, damit einmal die eine, sodann die andere Fläche des Prismas dasselbe ferne Objekt in das Fernrohr spiegelt; der Drehungswinkel ergänzt dann den Prismenwinkel zu zwei Rechten.

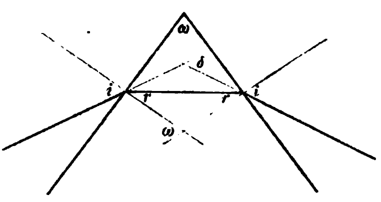


Fig. 34.

Genaueres über die Technik des Spektrometers ist in der erwähnten Mitteilung von Meyerstein, sowie in den später zu besprechenden Arbeiten von Landolt und Wüllner nachzusehen; hier mag noch erwähnt werden, dass man sich für Flüssigkeiten hohler Prismen bedient, deren Flächen von planparallelen Glasplatten gebildet werden.

Da der Brechungskoeffizient ausser von der Natur des Stoffes noch von der Natur des gebrochenen Lichtes abhängt, so muss letztere gleichzeitig angegeben werden. Fraunhofer bediente sich zu diesem Zwecke der nach ihm benannten dunklen Linien des Sonnenspektrums; bequemer ist die Benutzung farbiger Flammen, welche homogenes Licht von bekannter Wellenlänge aussenden, oder des elektrisch glühenden Wasserstoffs, dessen Licht aus drei Arten homogener Strahlen (rot, grün und violett) besteht. Die Wellenlängen solcher Lichtarten sind (nach Angström und Ketteler) in $\frac{1}{10000}$ mm

Lithium	6·706
Wasserstoff (rot)	6·562
Natrium	5·895 und 5·889
Thallium	5·345
Wasserstoff (grün)	4·860
Wasserstoff (violett)	4·340

Ausser der Methode der Minimalablenkungen sind andere Methoden wenig in Gebrauch gekommen. Von Euler [1]) rührt die Benutzung von Flüssigkeitslinsen her, welche später von Brewster [2]) wieder vorgeschlagen wurden, und die zwar sehr wenig Substanz beanspruchen, dafür aber auch nur geringe Genauigkeit geben. Hinter der Objektivlinse eines Mikroskops wird eine planparallele Glasplatte befestigt, welche mit der Linse

[1]) Mém. de Berlin 1756, 235. [2]) Gilb. 50, 28. 1815.

einen plankonkaven Raum begrenzt. Füllt man diesen mit einem Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit, so wirkt diese als Zerstreuungslinse und vergrössert die Bildweite des Systems; hat man vorher das Mikroskop auf ein Objekt eingestellt, so muss man nunmehr das Okular herausziehen, um wieder ein deutliches Bild zu erhalten. Letztere Bewegung wird an einer Teilung gemessen und zur Berechnung des Brechungskoeffizienten n benutzt auf Grundlage der Formeln $\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2}$ für den gemeinsamen Brennpunkt einer Linsenkombination γ, wenn die der einzelnen Linsen γ_1 und γ_2 gegeben sind; so wie $\frac{1}{\gamma} = (n-1)\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$ für die Brennweite einer Linse, deren Radien r_1 und r_2 sind, und deren Brechungskoeffizient den Wert n hat.

Gleichfalls mit sehr geringen Mengen ausführbar ist die Methode der totalen Reflexion, welche von Wollaston[1]) angegeben, von Abbe[2]) aber erst neuerdings praktisch gemacht wurde. Sie beruht darauf, dass es beim Übergange eines Lichtstrahls aus einem stärker in ein schwächer brechendes Medium für den Einfallswinkel eine Grenze giebt, bis zu der überhaupt eine Brechung stattfinden kann, darüber hinaus dringt der Strahl gar nicht mehr in das zweite Medium ein, sondern wird vollständig reflektiert. Der Winkel, bei dem die Erscheinung eintritt, ist nun von dem verhältnismässigen Brechungskoeffizienten abhängig und wird gemäss der Formel $n = \frac{\sin i}{\sin r}$ oder $\sin r = \frac{\sin i}{n}$ dadurch bestimmt, dass bei wachsendem i, während n kleiner als Eins ist, für sin r der Wert Eins erreicht wird; da der Sinus nicht darüber hinaus wachsen kann, so hört von da ab das Phänomen der Brechung überhaupt auf. Für die Grenze, welche sich durch eine plötzliche Intensitätsänderung des reflektierten Lichtes leicht erkennen lässt, ist $\frac{\sin i}{n} = 1$ oder $\sin i = n$, wobei nicht zu vergessen ist, dass n der relative Brechungskoeffizient beider Medien ist und erst mit dem absoluten des einen Mediums multipliziert resp. in denselben dividiert werden muss, um den des anderen zu geben. Wollaston hat bei seinem Apparat eine sinnreiche mechanische Vorrichtung angegeben, um die Rechnung zu sparen; bei dem Refraktometer von Abbe ist eine empirische Skala aufgetragen, welche direkt Brechungskoeffizienten abzulesen gestattet.

---

[1]) Gilb. 31, 225. 1809.

[2]) Apparate z. Best. d. Brechungsvermögens. Jena 1874.

Schliesslich ist ein Apparat zu erwähnen, der zwar nicht zur Bestimmung von absoluten Brechungskoeffizienten, wohl aber sehr gut zur Messung sehr kleiner Änderungen derselben sich eignet. Es ist der von Jamin[1]) angegebene Interferentialrefraktor, bei welchem ein Lichtstrahl durch teilweise Reflexion in zwei Bündel gespalten wird, die nach Durchlaufung der zu vergleichenden Medien wieder vereinigt werden und durch Interferenz Streifen erzeugen. Ändert sich die Lichtgeschwindigkeit in einem der Medien, so erfolgt eine Verschiebung der Streifen, und zwar entspricht einer Verschiebung um einen Streifen die Änderung der Zahl der Lichtwellen in dem Medium um eine Welle und daher eine Änderung der Lichtgeschwindigkeit um den Bruch $\frac{\lambda}{D}$, wo λ die Wellenlänge des Lichtes, D die Dicke der Schicht des Mediums ist. Da auf ein Millimeter rund 2000 Wellenlängen gehen, so entspricht bei einer Dicke der Schicht von 50 cm eine Streifenbreite einer Änderung des Brechungskoeffizienten um 0·000 001 Einheiten.

3. **Die Brechungskonstante.** Für die Entwicklung der stöchiometrischen Gesetze des Lichtbrechungsvermögens hat sich der Mangel einer theoretischen Ausbildung der Brechungs- und Dispersionstheorie auf Grundlage der Wellentheorie des Lichtes als sehr hinderlich erwiesen, und es ist nicht ohne Interesse, dass man schliesslich stöchiometrische Gesetze umfassendster Art für die Lichtbrechung ermittelt hat, ohne die physikalisch-mechanische Entwicklung der Theorie abzuwarten.

So lange das Licht als ein Stoff galt, welcher von den ponderablen Teilchen des Mediums angezogen wurde, liess sich auch ohne spezielle Annahme über das Gesetz dieser Anziehung eine Relation aufstellen, welche den Einfluss der Dichte auf den Brechungskoeffizienten zur Darstellung brachte, und oben (S. 245) ist die Formel von Laplace mitgeteilt worden, nach welcher die Funktion $\frac{n^2 - 1}{d}$, wo n der Brechungskoeffizient, d die Dichte ist, für einen gegebenen Stoff konstant sein sollte. Auch ist bereits mitgeteilt worden, dass die scheinbare Bestätigung dieser Formel durch die Versuche von Biot und Arago nicht stichhaltig ist, und dass im Gegenteil beim Übergang einer Flüssigkeit in Dampfform, wie Arago und Petit fanden, der Ausdruck weit von der Erfahrung abweicht.

Obwohl nun die Grundannahme der Emissionstheorie des Lichtes, dass in optisch dichteren Medien die Geschwindigkeit im Verhältnis des Brechungskoeffizienten grösser ist, als im leeren Raum oder in der Luft,

[1]) Pogg. 98, 345. 1856. aus Cosmos 1856, 277.

durch die entscheidenden Versuche von Fizeau und Foucault[1]) 1850 direkt widerlegt worden war, nachdem schon längst die Wellentheorie von Huyghens, Euler und Young auf anderen Gebieten der Optik sich der Emissionstheorie in jeder Beziehung überlegen gezeigt hatte, spielte doch die Grösse $\frac{n^2-1}{d}$ noch längere Zeit unter dem Namen „brechende Kraft“ oder „Brechungsvermögen“ eine gewisse Rolle, unzweifelhaft, weil die Wellentheorie keinen entsprechenden Ausdruck an seine Stelle zu setzen hatte. Er wird von allen Autoren, die sich auf diesem Gebiete bethätigt haben, bis zum Jahre 1863 angewandt, wo er durch einen anderen empirisch gefundenen, $n-1$, ersetzt wird.

Die Frage, ob $\frac{n^2-1}{d}$ wirklich eine nur von der Natur des Stoffes abhängige Konstante sei, lässt sich nämlich auf zweierlei Weise entscheiden: einmal, indem man denselben Stoff in verschiedenen Zuständen der Dichte auf seine Lichtbrechung untersucht, wo sich $\frac{n^2-1}{d}$ unveränderlich ergeben muss, sodann, indem man den Brechungskoeffizienten von Gemengen aus denen der Bestandteile auf Grundlage der Unveränderlichkeit von $\frac{n^2-1}{d}$ berechnet. Sind in einem Gewicht P eines Gemenges die Gemengteile mit den Gewichten p_1 p_2 ... enthalten, ist ferner der Brechungskoeffizient des Gemenges N, der der Bestandteile n_1 n_2 n_3 ...., so muss, wenn $\frac{n^2-1}{d}$ nur von der Natur des Stoffes, nicht von seiner Verteilung abhängt, die Gleichung gelten:

$$P \cdot \frac{N^2-1}{D} = p_1 \cdot \frac{n_1{}^2-1}{d_1} + p_2 \cdot \frac{n^2-1}{d_2} + p_3 \cdot \frac{n^2-1}{d_3} + \cdots$$

wo die Dichte D sich auf das Gemenge, d_1 d_2 d_3 ... sich auf die Bestandteile beziehen. Schon Biot und Arago hatten diese Rechnungsweise auf Gase angewandt und auch übereinstimmende Resultate erhalten, es gilt aber hierfür dieselbe Bemerkung, wie für die Proportionalität von n^2-1 mit der Dichte: die Kleinheit der Differenz $n-1$ erlaubt nicht, die Form der Funktion zu bestimmen.

Somit war es von geringem Belang, dass Arago und Petit[2]) die Zulässigkeit obiger Mischungsformeln für die Berechnung der Lichtbrechung gemengter Gase nachwiesen, von entscheidender Bedeutung war dagegen die Feststellung von Dulong, dass die Rechnung auf chemische Verbin-

[1]) C. rend. 29, 90 und ib. 30, 551. 1850. [2]) A. ch. ph. 1, 1. 1816.



dungen sich entschieden nicht anwenden liess, indem sie von der Beobachtung weit abweichende Werte gab, die bald positive, bald negative Differenzen ohne erkennbare Gesetzmässigkeit zeigten. [1])

Die Funktion $\frac{n^2 - 1}{d}$ schien endgiltig beseitigt, da längere Zeit hindurch die Forschung auf diesem Gebiet vollkommen aufhörte. Als indessen 1841 Becquerel und Cahours, sowie Deville gleichzeitig die Brechungskoeffizienten in bezug auf die chemische Zusammensetzung in betracht zu ziehen begannen, tauchte das Brechungsvermögen wieder in der Form $n^2 - 1$ auf, um zur Berechnung der Brechung von Gemengen zu dienen. Die Resultate dieser Arbeiten waren keine allgemeinen. Von Becquerel und Cahours [2]) wurde der Einfluss der Dichte auf den Brechungskoeffizienten festgestellt, ferner, dass gleich zusammengesetzte Körper von übereinstimmender Dichte nahezu gleiche Werte gaben; isomere Ester von gleicher Dichte gaben ganz identische Koeffizienten. Im übrigen wurde der Einfluss des Kohlenstoffgehalts auf die Brechung in grossen Zügen festgestellt, indem beide in gleichem Sinne wachsen; ähnlich ist die Wirkung von Chlor, Brom und Jod, die indessen auf die Zunahme der Dichte zurückgeführt wird. Ferner glauben die Autoren einen ganz besonderen Einfluss der Zähigkeit zu bemerken, indem eine Zunahme der letzteren eine ganz beträchtliche Steigerung der Lichtbrechung mit sich bringen soll.

Die Berechnung des Brechungsvermögens von Gemengen aus denen der Bestandteile nach der oben gegebenen Formel giebt scheinbar leidlich übereinstimmende Resultate; da die Autoren aber ihre Brechungskoeffizienten nur auf drei Dezimalen bestimmen, so sind die Versuche zur Entscheidung der Frage keineswegs geeignet.

Die gleichzeitige[3]) Abhandlung von Deville bringt fast genau dasselbe, wie die vorbesprochene; ausserdem wird festgestellt, dass bei Essigsäure-Wassergemengen das Maximum der Dichte mit dem des Brechungskoeffizienten zusammenfällt. Dasselbe gilt für Alkohol und Wasser. Die Versuche sind nach einer genaueren Methode angestellt, als die von Becquerel und Cahours. Auch Deville glaubt einen spezifischen Einfluss der Zähigkeit annehmen zu müssen, der den, welchen die von der Temperatur abhängige Dichteänderung ausübt, übertrifft.

Eine spätere Arbeit Devilles[4]) bringt einige Messungen an Gemengen,

---

[1]) Ann. ch. ph. 31, 154. 1826; Pogg. 6, 393. 1826. [2]) C. rend. 11, 867. 1840.
[3]) C. rend. 11, 865. 1841.
[4]) A. ch. ph. (3) 5, 129. Pogg. 57, 267. 1842.

welche auf Grundlage der obsoleten Formel $\frac{n^2 - 1}{d}$ berechnet wurden, ohne zu wesentlichen Resultaten zu führen.

4. **Das Newtonsche Refraktionsvermögen in der Undulationstheorie.** Trotzdem die Konstanz des Ausdruckes $\frac{n^2 - 1}{d}$ durch nichts bewiesen war, dauerte die kritiklose Benutzung desselben noch längere Zeit fort. Daneben machten sich aber zwei neue Strömungen geltend. Einerseits werden Versuche gemacht, die Formel $\frac{n^2 - 1}{d}$ auf Grundlage der Wellentheorie theoretisch zu begründen, andererseits werden theoretisch sowie experimentell neue Formen gesucht, welche die nur von der Beschaffenheit der Substanz abhängige Refraktionskonstante ergeben sollen.

Die erste Richtung wird zunächst von Hoek [1]) eingeschlagen, welcher aus einer Theorie über die Dichtigkeit des Äthers in durchsichtigen Substanzen eine Begründung der Formel $\frac{n^2 - 1}{d}$ herleitete und sie auf die Messungen von Deville anwandte. Späterhin hat derselbe mit Oudemans [2]) eine grosse Zahl von Messungen an Salzlösungen angestellt, aus denen sich ergab, dass der fragliche Ausdruck bei Temperaturänderung stark abnahm und bei Gemengen sich auch nur teilweise bewährte. Einen sehr warmen Verteidiger fand der Ausdruck in A. Schrauff, der in einer ganzen Reihe von 1861 ab, in den Wiener Sitzungsberichten, in Pogg. Ann. und schliesslich in einem eigenen Werk [3]) niedergelegter Abhandlungen dieselben theoretisch zu begründen und empirisch zu beweisen versuchte. Was die theoretische Begründung anlangt, so kann ich auf eine Analyse derselben verzichten, da ihr Autor sie nicht mit Erfolg gegen den von mehreren Seiten erhobenen Vorwurf der Willkürlichkeit und Unklarheit [4]) hat verteidigen können, und zudem die in der Folge angestellten genaueren Messungen auch von seiten der Erfahrung die Formel als gänzlich unzutreffend erwiesen haben. Zwar hat Schrauff die Thatsache, dass $n^2 - 1$ schneller bei steigender Temperatur abnimmt als die Dichte durch einen direkten Einfluss der Temperatur auf die Wechselwirkung zwischen Körper- und Ätherteilchen zu erklären gesucht, die Nichtanwendbarkeit seiner Formel auf Gemenge blieb aber bestehen und seit Schrauff ist sie ferner zu Rechnungen nicht benutzt worden.

---

[1]) Pogg. 112, 347. 1861. [2]) Rech. sur la quantité d'éther cont. dans les liq. La Haye 1864. [3]) Phys. Studien. Wien 1861. [4]) Rühlmann, Pogg. 132, 195. 1867; Wüllner, Pogg. 133, 1. 1868.



5. **Reduktion auf unendlich lange Wellen.** Nach einer anderen Richtung sind indessen Schrauffs Entwickelungen von massgebendem Einfluss geworden. Während nämlich die bisherigen Autoren meist die Brechungskoeffizienten für irgend einen Strahl des Spektrums bestimmten, wies er darauf hin, dass die allgemeinen Sätze voraussichtlich nicht an solchen Werten gewonnen werden könnten, sondern dass es erforderlich sei, die Brechungskoeffizienten von dem Einfluss der variablen Wellenlänge zu befreien. Dazu existierte schon längst eine von Cauchy gegebene Formel, nach welcher die Abhängigkeit der Brechungskoeffizienten von der Wellenlänge des gebrochenen Lichts durch den Ausdruck

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

dargestellt werden kann, wo n der Brechungskoeffizient für die Wellenlänge λ ist, und A, B, C ... Konstanten bedeuten. Bei Stoffen von geringer Dispersion genügen zwei Glieder der Formel

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}.$$

Lässt man λ unendlich gross werden, so erhält man $n_\infty = A$; der gesuchte, von der Wellenlänge unabhängige Brechungskoeffizient ist also nichts als das erste Glied A der von Cauchy gegebenen Dispersionsformel.

Um A zu bestimmen sind je zwei korrespondierende Bestimmungen von Brechungskoeffizienten möglichst verschiedener Lichtstrahlen erforderlich; sind λ_1 und λ_2 die fraglichen Wellenlängen, n_1 und n_2 die zugehörigen Brechungskoeffizienten, so findet man

$$A = \frac{n_1 \lambda_1^2 - n_2 \lambda_2^2}{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}.$$

Ist man bei stark dispergierenden Mitteln genötigt, noch ein Glied hinzuzunehmen, so ist die Bestimmung der Brechung für drei verschiedene Strahlen erforderlich, um die drei Konstanten A, B, C bestimmen zu können.

In der Folge sind zuweilen noch die Brechungskoeffizienten für bestimmte Strahlen zu Rechnungen benutzt worden; bei den wichtigsten Untersuchungen hat man indessen stets auf den reduzierten Brechungskoeffizienten, den wir in Zukunft mit A bezeichnen wollen, zurückgreifen müssen.

6. **Das spezifische Brechungsvermögen.** Während die Formel $\frac{n^2 - 1}{d}$ als Ausdruck für die nur von der Natur des Stoffes abhängige Brechungskonstante durch die Erfahrung allseitig als ungenügend erwiesen wurde, fanden Dale und Gladstone rein empirisch einen anderen Ausdruck, der

sich wenigstens, so lange der Aggregatzustand sich nicht ändert, sehr nahe unabhängig von der Dichte, ja sogar unabhängig von chemischen Änderungen erwies. Im Jahre 1858 studierten die Autoren[1]) den Einfluss der Temperatur auf den Brechungskoeffizienten, die „sensitivness" einer grossen Anzahl organischer Verbindungen und machten dabei gelegentlich darauf aufmerksam, dass der Überschuss des Brechungskoeffizienten über Eins sich sehr nahe proportional der Dichte ändert. In einer späteren Arbeit[2]) zeigten sie, dass die letztere Beziehung einen ganz allgemeinen Charakter hat; sie bewährte sich an Alkohol, Äthylformiat, Jodäthyl, Essigsäure, Terpentinöl und Eugensäure innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen, und in engerem Umfange an 79 anderen Flüssigkeiten. Gleichzeitig fanden Dale und Gladstone, dass das spezifische Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$ einer Mischung annähernd in der Mitte liegt zwischen den entsprechenden Werten der Bestandteile, die sie dem Volum nach in einfachen Verhältnissen zusammensetzen.

Eine Anzahl stöchiometrischer Regeln, welche die Autoren aufstellten, sollen später Erwähnung finden.

Als Dale und Gladstone ihre Arbeiten veröffentlichten, hatte in Deutschland H. Landolt ähnliche Untersuchungen begonnen. Landolt prüfte zunächst den Satz von der Unabhängigkeit des spezifischen Brechungsvermögens von der Temperatur[3]) und fand ihn innerhalb engerer Temperaturgrenzen annähernd richtig. Nachstehende Beispiele zeigen, wie gut die Beobachtungen sich dem Gesetz von Dale und Gladstone anschliessen:

Propionsäure		Aldehyd	
t°	$\frac{n-1}{d}$	t°	$\frac{n-1}{d}$
18°	0·3784	6°	0·4134
20°	0·3784	10°	0·4133
24°	0·3783	14°	0·4134
28°	0·3785	18°	0·4134
		20°	0·4134

In bezug auf die Mischungsformel kehrt Landolt wieder zu der von Biot und Arago gegebenen Form zurück, in der die Gewichts- und nicht wie bei Dale und Gladstone die Volumanteile erscheinen und erzielt dadurch eine weit bessere Annäherung, als seine Vorgänger. Demgemäss stehen die Brechungskoeffizienten von Gemengen zu denen der Bestandteile in der Beziehung

---

[1]) Phil. trans. 1858, 887. [2]) Phil. trans. 1863. [3]) Pogg. 123, 595. 1864.

$$p\frac{n-1}{d}=p_1\frac{n_1-1}{d_1}+p_2\frac{n_2-1}{d_2}+p_3\frac{d_3-1}{d_3}+\dots$$

wo p, n und d Gewicht, Brechungskoeffizient und Dichte des Gemenges, p_1 p_2 ..., n_1 n_2 ... und d_1 d_2 ... die entsprechenden Werte der Bestandteile bedeuten. Am zweckmässigsten setzt man in dieser Formel $p=100$, wobei p_1 p_2 ... die Prozentanteile werden. In einer besonderen Abhandlung[1]) entwickelt Landolt die Gültigkeit dieser Beziehung nicht nur für Gemenge, sondern sogar für chemische Verbindungen, und zeigt an mehreren Beispielen die Möglichkeit einer optischen Analyse. So fand z. B. Landolt für Amylalkohol $n_1=1{\cdot}4057$, $d_1=0{\cdot}8135$ und für Äthylalkohol $n_2=1{\cdot}3606$, $d_2=0{\cdot}8011$; ein Gemisch von beiden gab $n=1{\cdot}3822$, $d=0{\cdot}8065$. Setzt man diese Werte in die obige Gleichung ein, so folgt

$$100\times 0{\cdot}4738=p_1\times 0{\cdot}4987+p_2\times 0{\cdot}4501$$

und da $p_1+p_2=100$ gesetzt werden muss, resultiert $p_1=48{\cdot}8$, $p_2=51{\cdot}2$, während durch direktes Abwägen bei der Herstellung des Gemenges $p_1=48{\cdot}9$, $p_2=51{\cdot}1$ gefunden war.

Landolt zeigt an mehreren Beispielen, wie sich diese Methode zur Bestimmung der Mengenverhältnisse benutzen lässt. Indessen ist sie in der angegebenen Form nur für zwei Bestandteile anwendbar. Handelt es sich um mehrere, so kann man, um die entsprechende Anzahl von Gleichungen zu gewinnen, die Brechungskoeffizienten für verschiedene Strahlen bestimmen, wobei man allerdings die Genauigkeit der Bestimmungen beträchtlich steigern muss, da man mit kleinen Unterschieden grosser Zahlen operiert.

Von erheblichem theoretischen Interesse ist endlich der von Landolt geführte Nachweis, dass es auf ähnlichem Wege gelingt, sogar die Elementarzusammensetzung solcher Stoffe, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, auf Grundlage ihrer Brechungskoeffizienten zu berechnen. Die Methode, welcher der Erfinder eine praktische Bedeutung nicht zuschreibt, beruht auf der Thatsache, dass für chemische Verbindungen dieselbe Formel gilt, wie für Gemenge; kennt man daher das spezifische Brechungsvermögen der Elemente, so lassen sich auf gleiche Weise, wie oben angedeutet, ihre Prozentanteile p_1 p_2 ... in der Verbindung berechnen. Da die Grundlage dieser Rechnungsweise, das sog. Refraktionsäquivalent, erst weiter unten entwickelt werden kann, so muss ich mich hier mit dem Hinweise auf die Abhandlung Landolts[2]) begnügen.

Dass die gleiche Mischungsformel auch für Lösungen gelte, bewies

[1]) Lieb. Ann. Suppl. 4, 1. 1865. [2]) l. cit. S. 18.

gleichzeitig Gladstone[1]), indem er zeigte, dass das mit Hülfe eines Prismas aus Steinsalz bestimmte spezifische Brechungsvermögen des Chlornatriums mit dem aus einer wässerigen Lösung nach der Mischungsformel berechneten übereinstimmt.

7. **Versuche von Rühlmann und Wüllner.** Die Messungen von Dale und Gladstone und von Landolt waren zwar ausreichend, die Konstanz des spezifischen Brechungsvermögens einigermassen sicher zu stellen, nicht aber, um mit Sicherheit über den Genauigkeitsgrad dieser Beziehung endgültige Auskunft zu geben. Es waren speziell auf diesen Zweck gerichtete Untersuchungen erforderlich. Zunächst nahm Rühlmann in einer mit Sorgfalt durchgeführten Arbeit über den Einfluss der Temperatur auf den Brechungskoeffizienten des Wassers die Frage auf. Das Resultat war[2]) nicht günstig für die Formel $\frac{A-1}{d}$, wenn diese auch erheblich besser zu den Beobachtungen stimmte, als die frühere $\frac{A^2-1}{d}$. Die entsprechenden Werte sind:

Temp.	$\frac{A^2-1}{d}$	$\frac{A-1}{d}$
0°	0·7538	0·3243
20	0·7532	0·3242
40	0·7522	0·3241
60	0·7503	0·3237
80	0·7475	0·3230
100	0·7439	0·3222

Eine Abnahme von $\frac{A-1}{d}$ ist unzweideutig vorhanden.

In gleichem Sinne entschied zu gleicher Zeit Wüllner an umfassenderem Beobachtungsmaterial dieselbe Frage.[3]) Der Quotient $\frac{A-1}{d}$ zeigte sich in den meisten Fällen mit steigender Temperatur abnehmend, in wenigen zunehmend; die Änderungen beschränkten sich auf die vierte Dezimale und beeinflussten nur selten die dritte. Beispielsweise seien folgende Daten angeführt:

	$\frac{A-1}{d}$
Glycerin	0·35978 — 0·0000301 t
Alkohol	0·44396 — 0·0000082 t
Chlorzinklösung (d = 3·95)	0·25126 + 0·0000028 t
Schwefelkohlenstoff	0·46496 — 0·0000424 t

t bedeutet die Temperatur; die Formeln gelten etwa zwischen 10° u. 30°.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. May 1865. 1865. [2]) Pogg. 132, 202. 1867.
[3]) Pogg. 133, 1. 1868.

Ähnliche Abweichungen zeigen sich an Gemengen. Berechnet man nach der Formel $P\frac{A-1}{D} = p_1\frac{A_1-1}{d_1} + p_2\frac{A_2-1}{d_2}$ den Brechungskoeffizienten des Gemenges A, so erfolgen nachstehende Vergleichsdaten:

Glycerin	Wasser	A beob.	A ber.	Diff.
3·7	1	1·41272	1·41333	— 61
1	1	1·37801	1·37819	— 18
0·5	1	1·35887	1·35907	— 20
Glycerin	Alkohol			
4	1	1·42750	1·42749	+ 1
2	1	1·41337	1·41301	+ 36
0·998	1	1·39674	1·39659	+ 15
0·4998	1	1·38321	1·38371	— 50
Zinkchlorid	Wasser			
3·997	1	1·44262	1·44297	— 35
1·996	1	1·41675	1·41559	+ 116
0·9998	1	1·38961	1·38888	+ 73
Schwefelkohlenstoff	Alkohol			
3·955	1	1·51350	1·51597	— 247
2·2183	1	1·47917	1·48245	— 328
1·0311	1	1·43829	1·44127	— 298

Während die ersten Tabellen eine befriedigende Übereinstimmung gewähren, werden in den beiden letzten die Differenzen sehr gross, bis drei Einheiten der 3. Dezimale.

Obwohl also der Ausdruck $\frac{A-1}{d}$ dem älteren entschieden überlegen ist, muss ihm doch auch der Charakter einer wirklichen Konstanten abgesprochen werden. Trotzdem hat er bei seiner Anwendung zu einer Reihe stöchiometrischer Gesetze geführt, die weiter unten dargelegt werden sollen und die den von Kopp über Flüssigkeitsvolume gefundenen vollkommen entsprechen.

8. **Formeln von L. Lorenz und H. Lorentz.** In jüngster Zeit ist eine Formel in den Vordergrund getreten, welche schon vor längerer Zeit aufgestellt, erst jetzt eine ausgiebige Bestätigung erlangt hat. Sie ist unabhängig von zwei verschiedenen Physikern L. Lorenz[1]) und H. A. Lorentz[2]) entwickelt worden.

Ich kann hier die komplizierte Entwicklung der Endgleichung aus den Annahmen, dass die Lichtbewegung zwischen den kugelförmig und isotrop gedachten Körpermolekeln dieselbe Geschwindigkeit wie im leeren Raume, in den Molekeln selbst dagegen eine geringere hat, (resp. aus der

[1]) Wied. Ann. 11, 70. 1880. [2]) Wied. 9, 641. 1880.

magnetischen Lichttheorie Maxwells) nicht wiedergeben, das Resultat ist ein Ausdruck von der Form:

$$P = v \cdot \frac{A^2 - 1}{A^2 + 2} = \frac{1}{D} \frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}$$

wo A den Brechungskoeffizienten für unendlich lange Wellen, und v das spezifische Volum bedeutet. Nach Lorenz ist dieser Ausdruck nur von der Natur der Körpermolekeln abhängig und bleibt ungeändert, so lange die optischen Eigenschaften der Molekel selbst sich nicht ändern.

Zwei experimentelle Bestätigungen hat Lorenz für seine Formel gegeben. Einmal standen Versuche, welche Jamin schon 1856 [1]) über die Brechungsverhältnisse des Wassers in der Nähe seines Dichtemaximums angestellt hatte, jeder Theorie einer Refraktionskonstanten entgegen, da bei 4° C, wo Wasser ein Maximum der Dichte hat, kein solches des Brechungskoeffizienten eintritt; die Werte des letzteren nehmen stetig bis 0° ab. Lorenz wiederholte die Versuche von Jamin mit einem feineren Apparat und unter Benutzung verschiedenfarbigen Lichtes. Es ergab sich, dass ein Maximum des Brechungskoeffizienten etwas über 0° vorhanden war, welches bei um so höherer Temperatur lag, je grösser die Wellenlänge des benutzten Lichtes war; gleichzeitig änderte sich die Dispersion stark in der Nähe von 0°. Berechnet man die Änderungen des Brechungskoeffizienten für unendlich lange Wellen aus diesen Daten, so ergeben sie sich den Änderungen der Dichte vollkommen proportional, so dass für den von der Dispersion unabhängigen Teil des Brechungskoeffizienten thatsächlich ein Maximum bei 4° existiert.

Wie die Beobachtung von Jamin jeder Theorie einer Refraktionskonstanten hinderlich war, ist der von Lorenz geführte Nachweis wegen der sehr geringen Dichteänderungen, um die es sich hier handelt, jeder derartigen Theorie günstig; es war also nur ein Einwurf beseitigt, aber keine Bestätigung gewonnen.

Letztere ergab sich aus dem Vergleich der Werte für die Refraktionskonstante P für denselben Körper im flüssigen und gasförmigen Zustande, über welche schon im vorigen Buche berichtet wurde. Es hatte sich dabei die Grösse $\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}$ wirklich sehr nahe konstant gezeigt (vgl. die Tabelle auf Seite 249), so dass die Formel auch eine direkte Bestätigung erhalten hat.

Bei der Anwendung auf Gemenge führt die Refraktionskonstante von Lorenz zu ähnlichen Resultaten, wie die Formel von Gladstone und Dale.

[1]) C. rend. 43, 1191.

Ich habe aus Wüllners Bestimmungen die entsprechenden Werte berechnet, und setze sie tabellarisch hierher.

Glycerin und Wasser

		Lorenz			Gladstone u. Dale		
Glyc.	Wasser	beob.	ber.	Diff. ‰	beob.	ber.	Diff. ‰
1	—	21513	—	—	35918	—	
3·7	1	99697	99704	0·07	16511	16536	0·16
1	1	41680	41618	1·5	68336	68381	0·7
½	1	30893	30862	1·0	50394	50422	9·6
—	1	—	20106		—	32463	

Glycerin und Alkohol

Glyc.	Alk.	beob.	ber.	Diff. ‰	beob.	ber.	Diff. ‰
1	—	21167	—	—	36259	—	
4	1	113895	111927	18	189440	189415	0·1
2	1	70650	69593	14	117024	116897	1·1
0·998	1	48971	48384	12	80722	80566	1·9
0·4997	1	38002	37836	4	62499	62498	0·0
—	1	27259	—		44379	—	

Chlorzinklösung und Wasser

Chlzk	Wasser	beob.	ber.	Diff. ‰	beob.	ber.	Diff. ‰
1	—	14834	—	—	—	—	
3·997	1	79487	79397	1·2	132816	132911	0·8
1·996	1	49971	49718	5·0	82861	82624	2·9
0·9998	1	35074	34936	4·0	57700	57589	2·0
—	1	20105	—	—	—	—	

Schwefelkohlenstoff und Alkohol

Schwk.	Alk.	beob.	ber.	Diff. ‰	beob.	ber.	Diff. ‰
1	—	26576	—		46410	—	
3·955	1	133955	133439	4·6	226840	227938	5·0
2·1283	1	84167	83815	4·0	142187	143150	7·0
1·0311	1	54896	54656	4·3	92207	92229	0·2
—	1	27254	—		44376	—	

Beim Vergleich der Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung, die ich der Übersicht wegen in Tausendsteln des beobachteten Wertes ausgedrückt habe, zeigt sich die neue Formel der alten keineswegs überlegen; die Differenzen sind bei der ersteren fast immer grösser und überschreiten die der alten bei den Glycerin-Alkoholgemengen sogar um das Zehnfache. Vom rein empirischen Standpunkte aus verdient somit die ältere Formel durchaus den Vorzug; da andererseits auch die theoretische Begründung der Lorenzschen Refraktionskonstante auf ganz spezielle, durch anderweitige Beobachtungen noch nicht unterstützte Annahmen über den Modus der Einwirkung der Körperteilchen auf die Lichtbewegung gestützt ist, so liegt kein zwingender Grund vor, sie trotz-

dem einzuführen, um so weniger, als sich fast überall herausgestellt hat, dass die Lorenzsche Refraktionskonstante zu denselben gesetzmässigen Beziehungen führt, wie der um Eins verminderte Brechungskoeffizient. Speziell hat die in jüngster Zeit[1]) ausgeführte Umrechnung der alsbald zu besprechenden Beobachtungen von Landolt nichts an den Gesetzen geändert, welche sich unter Benutzung der älteren Formel ergeben hatten. Ganz ähnliche Resultate hat denn auch neuerdings W. Johst[2]) bei der Untersuchung von Gemengen aus Anilin und Alkohol erhalten. Beide Formeln, die von Gladstone und die von Lorenz zeigten Abweichungen, und zwar im entgegengesetzten Sinne und von annähernd gleichem Betrage. Johst deutet die Anwendung anderer Formeln von der Gestalt $\frac{\sqrt{n}-1}{d}$ und $\frac{n-1}{n+2}\cdot\frac{1}{d}$ an, welche etwas geringere Differenzen ergeben; dieselben haben natürlich wie der Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ rein empirischen Charakter und sind für die Rechnung etwas weniger bequem.

9. **Stöchiometrische Gesetze der Lichtbrechung.** Bereits im vorigen Buche wurden die Bestrebungen von Dulong erwähnt, zwischen den Brechungskoeffizienten zusammengesetzter Gase und denen ihrer Bestandteile Beziehungen zu entdecken. Sie waren erfolglos und sind es bis heute geblieben; dagegen haben sich stöchiometrische Gesetze einfachster Art bei Flüssigkeiten auffinden lassen.

Die ersten Versuche dazu rühren von Berthelot[3]) her. Obwohl er die ungenaue Formel $\frac{n^2-1}{d}$ anwandte, gelangte er doch zu einigen, später als richtig nachgewiesenen Ergebnissen, indem er fand, dass die auf stöchiometrisch vergleichbare Quantitäten bezogenen „spezifischen Brechungsvermögen der Molekeln“ $P\frac{n^2-1}{d}$, wo P das Molekulargewicht des fraglichen Stoffes ist, für gleiche Zusammensetzungsdifferenz gleiche Unterschiede, z. B. 18 für je CH_2 zeigten. Berthelot verfügte über ein viel zu kleines Beobachtungsmaterial, und da er selbst keine Bestimmungen machte, erlangten seine Rechnungen keine weitergehende Bedeutung.

Mit oben charakterisierter unzulänglicher theoretischer Begründung wendete Schrauff analoge Formeln, in denen statt des gewöhnlichen der reduzierte Brechungskoeffizient A benutzt wird, zuerst auf Gemenge, sodann aber auf chemische Verbindungen an.[4]) Es hat kein Interesse, auf

[1]) L. A. 213, 75. 1882. [2]) Wied. 20, 47. 1883. [3]) Arch. ph. 48, 342. 1856. [4]) Pogg. Ann. 119, 461. 1863.

die Einzelheiten der umfangreichen Arbeit einzugehen, da die vorausgesetzte Konstanz des Brechungsvermögens $\frac{A^2-1}{D}$ nicht zutrifft, und die Resultate somit illusorisch sind; so viel mag angeführt werden, dass Schrauf einen Einfluss der chemischen Konstitution auf das Brechungsvermögen nicht konstatiert, und das auf das Molekulargewicht bezogene Brechungsvermögen, sein „Refraktionsäquivalent“ als Summe der Refraktionsäquivalente der Verbindungen betrachtet, wobei er freilich die Annahme optischer Kondensationsfaktoren nicht umgehen kann.

10. **Untersuchungen von Gladstone und Dale.** In der oben angeführten Abhandlung von 1863[1]) heben Dale und Gladstone eine Reihe stöchiometrischer Beziehungen des spezifischen Brechungsvermögens hervor. Sie finden dasselbe bei Isomeren von ähnlicher Konstitution nahe gleich und in homologen Reihen regelmässig wachsend. Als allgemeines Ergebnis formulieren sie den Satz:

„Jede Flüssigkeit hat ein spezifisches Brechungsvermögen, zusammengesetzt aus den spezifischen Brechungsvermögen der in die Verbindung tretenden Elemente, modifiziert durch die Art der Verbindung.“

Indessen gelang es ihnen nicht, die Natur dieser Abhängigkeit festzustellen, so dass die Aufstellung quantitativer Gesetze unterbleiben musste.

11. **Untersuchungen von Landolt.** Während Gladstone und Dale ihr Augenmerk mehr auf ein umfassendes Beobachtungsmaterial bei mässiger Genauigkeit richteten, begann Landolt eine systematische Untersuchung der Beziehungen zwischen Lichtbrechung und chemischer Zusammensetzung, und zwar indem er sich zunächst auf Körper beschränkte, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthielten. Er legte seine Beobachtungen in zwei Abhandlungen nieder[2]) und zog in einer dritten[3]) die Schlüsse aus denselben.

Ein Teil der letzteren, die Konstanz des Brechungsvermögens $\frac{A-1}{D}$ betreffend, ist bereits oben besprochen worden; hier ist auf den chemischen Teil der Schlussfolgerungen einzugehen. Landolt führt behufs bequemerer Ausdrucksweise das „Refraktionsäquivalent“ $P\frac{n-1}{D}$ ein,[4]) wo P das Molekulargewicht des Stoffes bedeutet; wir setzen künftig zur Abkürzung $P\frac{n-1}{D}=R$.

[1]) Phil. trans. 1863. [2]) Pogg. 117, 353. 1862 und ib. 122, 545. 1864.

[3]) Pogg. 123, 595. 1864.

[4]) Zu seinen Rechnungen benutzt Landolt nicht den reduzierten Koeffizien-

Zunächst ergab sich, dass isomere Körper gleiche Refraktionsäquivalente haben, obwohl ihre Brechungskoeffizienten und Dichten häufig beträchtlich abweichen.

Metamere Körper

		R
$C_3H_6O_2$	Propionsäure	28·57
	Methylacetat	29·36
	Äthylformiat	29·18
$C_4H_8O_2$	Buttersäure	36·22
	Äthylacetat	36·17
$C_5H_{10}O_2$	Valeriansäure	44·05
	Methylbutyrat	43·97
$C_6H_{12}O_2$	Capronsäure	51·61
	Methylvalerat	51·71
	Äthylbutyrat	51·32
	Amylformiat	52·09
$C_7H_{14}O_2$	Önanthylsäure	59·40
	Äthylvalerat	59·20
	Amylacetat	60·90
$C_4H_{10}O$	Butylalkohol	36·11
	Äthyläther	36·26

Die Frage, ob gleich zusammengesetzte Substanzen gleiche Refraktionsäquivalente besitzen, prüfte Landolt ferner, indem er Gemenge herstellte, welche mit anderen Stoffen gleiche empirische Zusammensetzung zeigten. Auch bei diesen ergab sich eine gute Uebereinstimmung, nur zeigen die Gemenge meist etwas höhere Werte.

	R
{ Essigsäure + Buttersäure	28·69
{ Propionsäure	28·57
{ Methylalkohol + Amylalkohol	20·83
{ Äthylalkohol	20·70
{ Methylalkohol + Essigsäure	34·42
{ Glycerin	34·32
{ Bittermandelöl + Ameisensäure	68·48
{ Methylsalicylsäure	68·16

Bei verschieden zusammengesetzten Stoffen entsprechen gleichen Unterschieden der Zusammensetzung gleiche Unterschiede der Refraktionsäquivalente. Vorausgesetzt ist dabei, dass

ten A, sondern den für den roten Strahl des glühenden Wasserstoffs, der mit der Fraunhoferschen Linie C übereinstimmt; nach seinen Angaben führt diese Rechnungsweise zu denselben Resultaten, wie unter Benutzung der Grösse A.

eine gewisse Analogie der chemischen Beziehungen gewahrt bleibe. So zeigen die sieben ersten Glieder der Fettsäurereihe für den Unterschied CH_2 folgende Differenzen von R: 7·20, 7·46, 7·65, 7·83, 7·56, 7·79; die fünf ersten Alkohole $C_nH_{2n}O$ 7·53, 7·60, 7·81, 7·78, eine Reihe zusammengesetzter Ester 6·81, 7·35, 7·49, 6·99, 7·74, 7·88, 7·70, Aldehyd und Aceton 7·54. Als Mittelwert nimmt Landolt 7·60 an. Auf diese Beobachtung hin lassen sich die Refraktionsäquivalente der Elemente berechnen, indem man Verbindungen mit einander vergleicht, deren Formeln nur um ein oder mehrere Atome eines einzigen Elements verschieden sind.

Kohlenstoff		Diff. C
Aldehyd — Methylalkohol	18·58 — 13·14	5·44
Aceton — Äthylalkohol	26·12 — 20·70	5·42
Valeraldehyd — Butylalkohol	41·54 — 36·11	5·43
Propionsäure — Äthylenalkohol	28·57 — 23·77	4·80
Essigsäureanhydrid — Milchsäure	36·56 — 31·81	4·75
Bittermandelöl — Phenol	54·56 — 47·73	6·83
Wasserstoff		**Diff. H_2**
Äthylalkohol — Aldehyd	20·70 — 18·58	2·12
Propylalkohol — Aceton	28·30 — 26·12	2·18
Amylalkohol — Valeraldehyd	43·89 — 41·54	2·35
Äthylenalkohol — Essigsäure	23·77 — 21·11	2·66
Glycerin — Milchsäure	34·32 — 31·81	2·51
Sauerstoff		**Diff. O**
Essigsäure — Aldehyd	21·11 — 18·58	2·53
Propionsäure — Aceton	28·57 — 26·12	2·45
Valeriansäure — Valeraldehyd	44·05 — 41·54	2·51
Äthylenalkohol — Äthylalkohol	23·77 — 20·70	3·07
Milchsäure — Propionsäure	31·81 — 28·57	3·24
Salicylaldehyd — Benzaldehyd	58·91 — 54·56	4·35
Methylsalicylsäure — Methylbenzoat	68·16 — 63·94	4·22

Die beiden letzten Differenzen sollen nicht zu ferneren Rechnungen dienen; sie zeigen den Einfluss der Dispersion, die bei diesen Substanzen verhältnismässig gross ist.

Die Unterschiede fallen übereinstimmend aus, wenn chemisch analoge Körper in Betracht gezogen werden, sind aber von Gruppe zu Gruppe merklich verschieden. Es ist also ein Einfluss der chemischen Konstitution unverkennbar. Landolt konstatiert denselben, verzichtet aber darauf, ihn numerisch zu ermitteln, sondern begnügt sich mit der Feststellung von Durchschnittswerten für das Refraktionsäquivalent der drei Elemente.

Zu den obenstehenden Daten kommen noch folgende. Oben war für CH_2 die Differenz 7·60 gefunden worden; zieht man nun von den Refraktionsäquivalenten der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ die Grösse $n \times 7·60$ ab, so bleibt für O_2 im Mittel 6·00, also 3·00 für O. Zieht man ferner von den Refraktionsäquivalenten der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ die Werte $nCH_2 = n \times 7·60$ und $O = 3·00$ ab, so bleibt für H_2 im Mittel 2·60, also 1·30 für H. Endlich folgt, da $CH_2 = 7·60$ und $H_2 = 2·60$, $C = 5·00$, und diese Werte

$$C = 5·00$$
$$H = 1·30$$
$$O = 3·00$$

nimmt Landolt als definitive Refraktionsäquivalente der Elemente an, welche nach der Formel

$$R = mr_c + nr_h + pr_o = m·5·00 + n·1·30 + p·3·00$$

das Refraktionsäquivalent R aller Verbindungen $C_mH_nO_p$ zu berechnen gestatten. Da nun $R = P\frac{n-1}{D}$, so lässt sich weiter mit Hülfe der Dichte D der Verbindung der Brechungskoeffizient derselben nach $\frac{DR}{P} + 1 = n$ berechnen.

Nachfolgende Tabelle giebt eine Übersicht der Annäherung, welche sich durch diese Rechnungsweise erzielen lässt:

	Formel	D	R ber.	R beob.	n ber.	n beob.
Methylalkohol	CH_4O	0·7964	13·20	13·17	1·328	1·328
Äthylalkohol	C_2H_6O	0·8011	20·80	20·70	1·362	1·361
Propylalkohol	C_3H_8O	0·8042	28·40	28·30	1·381	1·379
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	0·8074	36·00	36·11	1·393	1·394
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	0·8135	43·60	43·89	1·403	1·406
Ameisensäure	CH_2O_2	1·2211	13·60	13·91	1·361	1·369
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	1·0514	21·20	21·11	1·371	1·370
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	0·9963	28·80	28·57	1·388	1·385
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	0·9610	36·40	36·22	1·397	1·396
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	0·9313	44·00	44·05	1·402	1·402
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0·9252	51·60	51·61	1·412	1·412
Önanthylsäure	$C_7H_{14}O_2$	0·9175	59·20	59·40	1·418	1·419
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	0·9053	28·80	29·36	1·352	1·359
Äthylformiat	$C_3H_6O_2$	0·9078	28·80	29·18	1·353	1·358
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	0·9021	36·40	36·17	1·373	1·371
Methylbutyrat	$C_5H_{10}O_2$	0·8976	44·00	43·97	1·387	1·387
Amylformiat	$C_6H_{12}O_2$	0·8816	51·60	52·09	1·392	1·396
Äthylbutyrat	$C_6H_{12}O_2$	0·8906	51·60	51·32	1·396	1·394
Methylvalerat	$C_6H_{12}O_2$	0·8809	51·60	51·71	1·392	1·393
Äthylvalerat	$C_7H_{14}O_2$	0·8674	59·20	59·20	1·395	1·395
Amylvalerat	$C_{10}H_{20}O_2$	0·8581	82·00	82·14	1·409	1·410

	Formel	D	R ber.	R beob.	n ber.	n beob.
Aldehyd	C_2H_4O	0·7810	18·20	18·58	1·326	1·330
Aceton	C_3H_6O	0·7931	25·80	26·12	1·353	1·357
Valeraldehyd	$C_5H_{10}O$	0·7995	41·00	41·54	1·381	1·386
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	0·7166	36·00	36·26	1·349	1·351
Essigsäureanhydrid	$C_4H_6O_3$	1·0836	36·80	36·56	1·391	1·388
Äthylenglykol	$C_2H_6O_2$	1·1092	23·80	23·77	1·426	1·425
Glycerin	$C_3H_8O_3$	1·2615	34·40	34·32	1·472	1·471
Milchsäure	$C_3H_6O_3$	1·2427	31·80	31·81	1·439	1·439

Die berechneten R stimmen mit den direkt gefundenen meist befriedigend überein. Der grösste Unterschied, 2·5 % des ganzen Wertes, findet bei der Ameisensäure statt, dann kommen Aldehyd mit 2·1 % und Methylacetat mit 1·9 %. Die übrigen Differenzen überschreiten nicht 1 % und sind vielfach weit geringer. Der von Landolt gegebene Ausdruck gewährt somit eine recht befriedigende Annäherung, und innerhalb derselben lässt sich der Satz aufstellen:

Das Refraktionsäquivalent einer Verbindung ist die Summe der Refraktionsäquivalente ihrer Bestandteile.

Es soll ausdrücklich nochmals hervorgehoben werden, dass ein Einfluss der chemischen Konstitution von Landolt, ebenso wie früher von Gladstone und Dale im Falle isomerer Verbindungen wohl bemerkt, nicht aber verfolgt worden ist.

Die Zahl der Elemente, für welche die Refraktionsäquivalente bestimmt werden konnten, erfuhr durch eine unter Landolts Leitung ausgeführte Arbeit von A. Haagen[1]) eine beträchtliche Erweiterung. Letzterer ermittelte folgende Werte:

	R_α	R_A
Tetrachlormethan CCl_4	44·21	43·07
Chloroform $CHCl_3$	35·54	34·60
Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$	34·84	34·02
Bromäthyl C_2H_5Br	31·46	30·57
Bromamyl $C_5H_{11}Br$	54·98	53·56
Äthylbromid $C_2H_4Br_2$	45·98	44·44
Jodmethyl CH_3J	32·89	31·42
Jodäthyl C_2H_5J	40·96	39·27
Jodamyl $C_5H_{11}J$	65·46	63·34
Schwefelkohlenstoff CS_2	37·06	34·33
Schwefelchlorür S_2Cl_2	51·64	—
Phosphorchlorür PCl_3	44·30	43·19
Arsenchlorür $AsCl_3$	49·59	47·43

[1]) Pogg. 131, 117. 1867.

	R_α	R_A
Antimonchlorid $SbCl_5$	74·61	—
Zinnchlorid $SnCl_4$	59·05	56·76
Siliciumchlorid $SiCl_4$	47·06	45·93
Chlornatrium NaCl	14·68	14·24

Der Wert für Chlornatrium wurde an einem Prisma aus klarem Steinsalz gemessen.

Aus obigen Daten lassen sich nun unter Benutzung der von Landolt gegebenen Werte H = 1·30, O = 3·00, C = 5·00 die Refraktionselemente von Cl, Br, J, S, P, As, Sb, Sn, Si, Na berechnen. Haagen hat ferner die für den reduzierten Brechungskoeffizienten A gültigen Werte aus Landolts Beobachtungen berechnet; sie sind H = 1·29, O = 2·90, C = 4·86. Es ergeben sich folgende Refraktionsäquivalente:

				R_α Mittel				R_A Mittel
Chlor Cl	9·80,	9·75,	9·82	9·79	9·55,	9·48,	9·57	9·53
Brom Br	14·96,	15·68,	15·39	15·34	14·40,	15·07,	14·78	14·75
Jod J	23·99,	24·46,	26·16	24·87	22·69,	23·10,	24·85	23·55
Schwefel S	16·03,	16·03,	—	16·03	—	—	—	14·74
Phosphor P	—	—	—	14·93	—	—	—	14·60
Arsen As	—	—	—	20·22	—	—	—	18·84
Antimon Sb	—	—	—	25·66	—	—	—	—
Zinn Sn	—	—	—	19·89	—	—	—	18·64
Silicium Si	—	—	—	7·90	—	—	—	7·81
Natrium Na	—	—	—	4·89	—	—	—	4·71

12. **Weitere Refraktionsäquivalente.** Gladstone nahm den von Landolt eingeführten Begriff des Refraktionsäquivalents $R = P\frac{A-1}{D}$ an und bestimmte für eine grosse Zahl von Elementen den Wert desselben. Mir stehen von seinen Arbeiten nur Auszüge[1]) zu Gebote, welche keine Beispiele für seine Methoden enthalten, so dass ich mich auf das Allgemeinste beschränken muss.

Die Refraktionsäquivalente der Metalle wurden bestimmt, indem die Brechungskoeffizienten von Lösungen ihrer Salze ermittelt wurden; aus dem bekannten Verhältnis zwischen Salz und Wasser konnte nach der Mischungsformel das Brechungsvermögen und Refraktionsäquivalent des Salzes ermittelt werden, und dieses gab nach Abzug der Refraktionsäquivalente der anderen Bestandteile das des Metalls. Die Berechtigung zu dieser Rechnungsweise ergab sich daraus, dass in den Fällen, wo das Salz im festen Zustande gemessen werden konnte, ein gleicher Wert, wie aus

[1]) Proc. Roy. Soc. 16, 439. 1868; ib. 18, 49. 1869; ib. 31, 327. 1881.

der Lösung sich ergab. Ebenso war die Menge und die Natur des Lösungsmittels ohne Einfluss auf das Refraktionsäquivalent. Alle diese Ergebnisse bestätigen das Summationsgesetz der spezifischen Brechungsvermögen und lassen sich umgekehrt aus demselben ableiten. Eine weitere Konsequenz des Summationsgesetzes ist die von Gladstone gemachte Bemerkung, dass die Refraktionsäquivalente analoger Stoffe sich in ein Schema von der Form, wie sie Kopp gegeben hat (vgl. S. 290), einreihen lassen, wie aus dem folgenden Beispiel erhellt:

	Kalium	Natrium	Wasserstoff	Diff. K-Na	Diff. H-H
Chlorid	18·44	15·11	14·44	3·3	4·0
Bromid	25·34	21·70	20·63	3·6	4·7
Jodid	35·33	31·59	31·17	3·7	4·2
Cyanid	17·12	—	—	—	—
Rhodanid	33·40	—	—	—	—
Nitrat	21·80	18·66	17·24	3·1	4·5
Metaphosphat	—	19·48	18·68	—	—
Hydrat	12·82	9·21	5·95	3·6	6·8
Alkoholat	27·68	24·28	20·89	3·4	6·8
Formiat	19·93	16·03	13·40	3·9	6·5
Acetat	27·65	24·05	21·20	3·6	6·5
Tartrat	57·60	50·39	45·18	3·6	6·2
Carbonat	34·93	28·55	—	2 × 3·2	—
Sulfat	30·55	—	22·45	—	2 × 4·1
Bichromat	79·9	72·9	—	2 × 3·5	—
Hypophosphit	26·94	20·93	—	2 × 3·0	—

Während die Kalium- und Natriumverbindungen sich um eine nahezu konstante Differenz, im Mittel 3·4, unterscheiden, zerfallen die entsprechenden Differenzen der Wasserstoffverbindungen in zwei wohlunterschiedene Gruppen mit den Werten 4·3 und 6·6, erstere die starken Säuren umfassend, letztere die schwachen, die Hydrate etc. Um aus diesen Differenzen die Werte für die Metalle selbst zu bestimmen, benutzt Gladstone folgende Daten: Landolt fand für organische Verbindungen H = 1·3; für K folgt daher 1·3 + 6·6 = 7·9. Für Cl war 9·9 von Haagen gefunden worden; aus KCl = 18·44 folgt daher K = 8·5. Mit Dulongs Wert für Cyangas erhält man K = 7·9 und ähnlich aus den anderen Salzen K = 8·2, 8·3, 8·1, 7·8, 7·7, 7·5, im Mittel 8·0, welcher Wert als endgültig angesehen wird. Daraus folgt alsbald Na = 4·6 und H = 1·3 (in organischen Stoffen), resp. H = 3·7 (in Mineralsäuren).

Eine spätere Mitteilung enthält folgende Refraktionsäquivalente für eine grössere Anzahl von Elementen, die auf ähnliche Weise ermittelt wurden.

Al	8·4	Di	12·8?	Pt	26·0
Sb	24·5	Fl	1·4?	K	8·1
As	15·4	Au	20·4?	Rh	24·2?
Ba	15·8	H	1·3 (3·5)	Rb	14·0
Be	4·0	J	24·5 — 27·2	Si	7·5? (6·8)
Br	15·3 — 16·9	Fe	12·0 (20·1)	Ag	15·7?
Cd	13·6	Pb	24·8	Na	4·8
Cs	13·7?	Li	3·8	Sr	13·6
Ca	10·4	Mg	7·0	S	16·0
C	5·0	Mn	12·2 (26·2)	Th	21·6?
Ce	13·6?	Hg	20·2?	Sn	19·2?
Cl	9·9 — 10·7	Ni	10·4	Ti	25·5?
Cr	19·9 (23)	N	4·1 (5·3)	Vd	25·3?
Co	10·8	O	2·9	Zn	10·2
Cu	11·6	Pd	22·4?	Zr	21·0?
		P	18·3		

Die mit einem Fragezeichen versehenen Werte sind nur an einer Verbindung bestimmt worden; wo andere Zahlen in Klammern beigefügt sind, hat das Element je nach der Art seiner Verbindungen verschiedene Refraktionsäquivalente. Speziell scheint jeder Oxydationsstufe eines Metalls ein anderer Wert des Refraktionsäquivalents zu entsprechen.

13. **Untersuchungen von J. W. Brühl.** Nach dem Abschluss der eben besprochenen Arbeiten ruhte die Angelegenheit, trotzdem sie sich auf die Erkenntnis eines Einflusses der chemischen Konstitution zugespitzt hatte, lange Zeit; erst im Jahre 1880 nahm J. W. Brühl sie wieder auf und wandte seine Aufmerksamkeit gerade der zuletzt unerledigt gebliebenen Konstitutionsfrage zu. Als Ausgangspunkt dient die von Gladstone gefundene starke Abweichung des beobachteten Refraktionsäquivalents vom berechneten bei den Verbindungen der aromatischen Reihe, wie auch bei den sogenannten ungesättigten Kohlenstoffverbindungen, welche sämtlich einen um so höheren Wert beobachten lassen, je grösser die Zahl der „doppelten" Bindungen des Kohlenstoffs ist. Nachfolgende Messungen Brühls illustrieren diese Thatsache:

Eine Doppelbindung.

	R beob.	R ber.	Diff.
Perchloräthylen C_2Cl_4	49·7	47·8	+ 1·9
Allylalkohol C_3H_6O	27·1	25·2	1·9
Acrolein C_3H_4O	25·3	22·6	2·7
Allyläthyläther $C_5H_{10}O$	42·2	40·1	2·1
Allylacetat $C_5H_8O_2$	42·2	40·4	1·8
Allylchlorid C_3H_5Cl	32·6	30·6	2·0
Methacrylsäure $C_4H_6O_2$	35·1	33·0	2·1
Amylen C_5H_{10}	39·3	37·2	2·1
		Mittel	2·1

Zwei Doppelbindungen.

	R beob.	R ber.	Diff.
Valerylen C_5H_8	38·7	34·6	+4·1
Diallyl C_6H_{10}	46·0	42·1	3·9
			Mittel 4·0

Drei Doppelbindungen.

	R beob.	R ber.	Diff.
Benzol C_6H_6	42·2	36·9	+5·3
Chlorbenzol C_6H_5Cl	50·7	45·1	5·6
Brombenzol C_6H_5Br	55·8	50·4	5·4
Anilin[1]) C_6H_7N	49·8	43·5	6·3
Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$	52·6	46·8	5·8
Toluol C_7H_8	50·1	44·3	5·8
o-Toluidin C_7H_9N	57·6	51·0	6·6
Benzylalkohol C_7H_8O	53·2	47·2	6·0
Mesitylen C_9H_{12}	65·8	59·2	6·6
Phenylpropylalkohol $C_9H_{12}O$	68·8	62·1	6·7
Hydrozimmtsäureester $C_{11}H_{14}O_2$	83·3	77·3	6·0
			Mittel 6·0

Die Zahlen sämtlicher drei Tabellen sprechen sehr übereinstimmend dafür, dass die „doppelte Bindung“ der Kohlenstoffatome einen ganz wesentlichen und konstanten Einfluss auf das Refraktionsäquivalent ausübt, und zwar steigt dasselbe für jede Doppelbindung um rund 2·0 Einheiten. Es ist somit bei der Berechnung der Refraktionsäquivalente hierher gehöriger Stoffe zu den Refraktionsäquivalenten der Elemente noch eine von der Verbindungsform abhängige Konstante zu addieren, um einen mit der Beobachtung übereinstimmenden Wert zu erlangen.

Bemerkenswert ist, dass ein numerisch nahezu eben so grosser Einfluss sich geltend macht, wenn durch diese Verbindungsart der Kohlenstoffatome nicht zwei, sondern vier Valenzen unthätig werden. Es sind nur wenige solcher Stoffe untersucht worden, nämlich einige von Henry dargestellte Propargylverbindungen.

Eine dreifache Bindung.

	R beob.	R ber.	Diff.
Propargylalkohol C_3H_4O	24·0	22·6	+1·4
Propargyläthyläther C_5H_8O	39·5	37·5	2·0
Propargylacetat $C_5H_6O_2$	39·7	37·8	1·9
			Mittel 1·8

Ob der einer „dreifachen Bindung“ entsprechende Mittelwert 1·8 verschieden ist von dem für die „Doppelbindung“ erhaltenen 2·0 ist wegen unzureichenden Beobachtungsmaterials nicht zu entscheiden.

[1]) Für Stickstoff ist der von Brühl abgeleitete Wert 5·35 für R_A (5·8 für R_α) benutzt worden.

Ebenso wie beim Kohlenstoff lassen sich beim Sauerstoff Einflüsse der Bindungsweise erkennen, deren Betrag indessen viel geringer ist. Schon die von Landolt gegebenen Zahlen wiesen darauf hin; Brühl berechnet sie, sowie seine eigenen Beobachtungen mit Rücksicht darauf, ob der Sauerstoff ganz mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist, oder mit zwei verschiedenen Atomen. Es ist derselbe Unterschied der Konstitution, welcher H. Kopp veranlasste, zwei verschiedene Molekularvolume des Sauerstoffs anzunehmen.

Die in Landolts Tabelle (S. 440) gegebenen Refraktionsäquivalente beziehen sich, wie man sich leicht überzeugt, auf Sauerstoff, der an zwei verschiedene Elemente gebunden ist, speziell auf Hydroxylsauerstoff. Sie betragen 2·35, 2·45, 2·51, 3·07, 3·24, im Mittel 2·76. Ein vollkommen gleiches Datum erhält man durch Subtraktion der Refraktionsäquivalente der Aldehyde von denen der entsprechenden Säuren; sowie der einiger Alkohole und Säuren von denen der zugehörigen Oxyverbindungen; die Differenz ist Hydroxylsauerstoff. Brühl findet

Essigsäure — Acetaldehyd	2·54
Propionsäure — Propylaldehyd	2·62
Buttersäure — Butylaldehyd	2·65
Isobuttersäure — Isobutylaldehyd	2·61
Valeriansäure — Valeral	2·52
Önanthsäure — Önanthol	2·68
Äthylenalkohol — Äthylalkohol	3·09
Milchsäure — Propionsäure	3·25
Mittel	2·75

Andererseits lässt sich das Refraktionsäquivalent des Sauerstoffs in der Gruppe CO durch Subtraktion des entsprechenden Multiplums von $CH_2 = 7 \cdot 6$ von den Werten der Aldehyde $C_nH_{2n}O$ erhalten. Es ergiebt sich zu 3·41, 3·20, 3·36, 3·28, 3·24, 3·60, 3·62, im Mittel zu 3·4. Gleiche Werte geben Chloral 3·52, Butyrylchlorid 3·57, Isobutyrylchlorid 3·56, Butylchloral 3·56. Eine Bestätigung beider Refraktionsäquivalente lässt sich schliesslich durch Berechnung der zusammengesetzten Ester gewinnen, in welchen beide Arten der Sauerstoffbindung vorhanden sind.

Die Rechnungen dieses § gelten für R_α; reduziert man sie auf R_A, so sind die Werte 3·29 und 2·71 für den doppelt an Kohlenstoff und den an zwei verschiedene Atome gebundenen Sauerstoff einzuführen.[1])

Da für die einwertigen Atome nur eine Art der Bindung möglich ist, so ist keine von der Konstitution abhängige Verschiedenheit der Refrak-

[1]) In den Rechnungen des vorigen § sind diese Unterschiede nicht eingeführt; das Endresultat wird dadurch nicht geändert, da bei der geringen Grösse des Unterschiedes die Fehler sich ausgleichen.

tionsäquivalente zu erwarten. Das findet sich in der That bestätigt, Körper wie Äthylen- und Äthylidenchlorid, Propyl- und Isopropylbromid, die entsprechenden Jodide, sowie die vier analogen Butyl- und Isobutylverbindungen zeigen nur kleine und gesetzlose Verschiedenheiten, die sich durch Versuchsfehler erklären lassen. Brühl erhält durch Subtraktion der den übrigen Elementen zukommenden Werte folgendes:

Refraktionsäquivalent des Chlors.

	R_α
Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$	9·87
Äthylidenchlorid $C_2H_4Cl_2$	9·86
Chloral C_2HCl_3O	9·83
Propylchlorid C_3H_7Cl	10·01
Propionylchlorid C_3H_5ClO	10·08
Dichloressigester $C_4H_6Cl_2O_2$	9·71
Trichloressigester $C_4H_5Cl_3O_2$	9·78
Butyrylchlorid C_4H_7ClO	9·96
Isobutyrylchlorid C_4H_7ClO	9·95
Butylchloral $C_4H_5Cl_3O$	9·94
Athyldichlorpropionat $C_5H_8Cl_2O_2$	9·77
Äthylchlorbutyrat $C_6H_{11}ClO_2$	9·93
Mittel	9·88

Haagen hatte 9·8 gefunden. Die Werte gelten für den rothen Wasserstoffstrahl α.

Die Refraktionsäquivalente des Broms und Jods hat Brühl aus seinen Bestimmungen nicht berechnet. Ich lasse hier die entsprechenden Ermittelungen folgen:

	R_A beob.	R_A für Br
Propylbromid C_3H_7Br	38·20	14·59
Isopropylbromid C_3H_7Br	38·58	14·97
Brombenzol C_6H_5Br	55·81	14·20
	Mittel	14·59
		R_A für J
Propyljodid C_3H_7J	47·05	23·44
Isopropyljodid C_3H_7J	47·48	23·78
Butyljodid C_4H_9J	54·47	23·02
Isobutyljodid C_4H_9J	54·41	23·36
	Mittel	23·40

Die Mittelwerte Br = 14·59 und J = 23·40 stimmen gut mit von Haagen an ganz analogen Verbindungen gefundenen Br = 14·75 und J = 23·55.

14. **Anwendung der Refraktionskonstante von Lorenz.** Schon oben wurde erwähnt, dass der Ausdruck $\frac{1}{d}:\frac{n^2-1}{n^2+2}$ zu ganz ähnlichen

stöchiometrischen Beziehungen führt, wie der alte, von Dale und Gladstone gegebene $\frac{n-1}{d}$. Da die neuere Formel wenigstens einigermassen theoretisch begründet ist, was von der alten nicht gesagt werden kann, so war es von grossem Interesse, die Anwendbarkeit der ersteren auf die vorhandenen Messungen zu erproben. Landolt hat[1]) die Rechnungen durchgeführt und formuliert seine Ergebnisse dahin, dass beide Formeln zu ganz denselben stöchiometrischen Resultaten führen. Die Werte für das spezifische Brechungsvermögen werden um etwa $^2/_3$ kleiner, als nach der alten Formel, dabei sind aber die Atomrefraktionen der Elemente nicht proportional denen der alten Formel, wie aus der nachstehenden Übersicht hervorgeht, wo dieselben sowohl für den roten Wasserstoffstrahl α, wie für die Konstante A der Formel von Cauchy berechnet sind:

	$\frac{n-1}{d}$		$\frac{n^2-1}{d(n^2+2)}$	
	α	A	α	A
Kohlenstoff	5·0	4·86	2·48	2·43
Wasserstoff	1·3	1·29	1·04	1·02
Hydroxylsauerstoff	2·8	2·71	1·58	1·56
Carbonylsauerstoff	3·4	3·29	2·34	2·29
Chlor	9·8	9·53	6·02	5·89
Kohlenstoff-Doppelbindung	2·4	2·00	1·78	1·59

Die mit diesen Konstanten berechneten Werte der Molekularrefraktion sind in der weiter unten mitgeteilten Tabelle enthalten. Man ersieht aus ihnen, dass die Rechnung mit der Beobachtung auf etwa 1 Proz. übereinstimmt, ähnlich wie sich das bei der alten Formel ergeben hatte. Die stöchiometrischen Beziehungen erweisen sich also unabhängig von der Formel, nach welcher die Refraktionskonstante berechnet wird.

15. **Neuere Forschungen.** Die Resultate von Brühl haben neuerdings wiederholt weiteren Forschungen zum Ausgang gedient. So diskutiert E. Wiedemann[2]) ältere Messungen an geschwefelten Kohlensäureestern unter demselben Gesichtspunkte, und gelangt in der That zu der Überzeugung, dass auch dem Schwefel zwei verschiedene Refraktionsäquivalente zukommen, je nachdem er ganz an ein Kohlenstoffatom gebunden ist (analog den Carbonylsauerstoff) oder zwei verschiedene Kohlenstoffatome verbindet. Im zweiten Falle erhält man als Refraktionsäquivalent S = 13·67 und 14·33, im Mittel 14·00, im ersten S′ = 15·20, 16·31 und 17·45. Letztere Zahlen weichen ziemlich stark von einander ab, sind

[1]) Lieb. Ann. 213, 75. 1882. [2]) Wied. 17, 577. 1882.

aber bestimmt von ersteren verschieden, und zwar, ähnlich wie beim Sauerstoff, grösser als jene.

Die Rechnungen mit der Lorenzschen Formel geben besser stimmende Werte, S = 7·90 und 7·97, Mittel 7·94 und S' = 9·09, 9·44, 9·33, Mittel S = 9·29, die in gleichem Sinne von einander verschieden sind.

Zu ähnlichen Resultaten gelangte R. Nasini[1]) in bezug auf den Schwefel. In organischen Schwefelverbindungen, die sich vom Schwefelwasserstoff ableiten lassen, wie Mercaptan, Äthylsulfid u. s. w., betrug das Refraktionsäquivalent S = 13·53 zwischen 13·3 und 13·8 (für die n^2-Formel 7·65). Der zweiwertig an Kohlenstoff gebundene Schwefel gab 15·09 (resp. 8·84), während die Sauerstoffverbindungen des Schwefels ganz abweichende Werte ergaben, die sich indessen nicht sicher berechnen lassen, da man, je nachdem man den Schwefel zwei-, vier- oder sechswertig annimmt, für den Sauerstoff verschiedene Zahlen einführen muss. Jedenfalls ist das Refraktionsäquivalent des Schwefels in diesen Verbindungen ganz erheblich kleiner, als in den vorher genannten; es liegt je nach der Rechnungsweise zwischen 7 und 9 (resp. 3 und 6).

Auch Gladstone ist neuerdings[2]) auf die Verschiedenheit der Refraktionsäquivalente je nach der Bindungsweise zurückgekommen. Für Kohlenstoff nimmt er mindestens drei Werte an, 5·0 in gesättigten Verbindungen, 6·0 in Benzol- und 8·8 in Naphtalin- und Phenanthrenverbindungen. Die zweite Annahme entspricht der Rechnungsweise von Brühl, dass für jede Doppelbindung zwei Einheiten hinzuzufügen sind, wenn man im Benzol drei Doppelbindungen annimmt. Dagegen widerspricht die Beobachtung der Naphtalinderivate der Brühlschen Annahme durchaus, wie auch Bernheiner und Nasini[3]) an einigen Messungen gezeigt haben. Die beobachteten Refraktionsäquivalente sind immer erheblich höher, als die berechneten. Auch Messungen von Kanonnikow[4]) bestätigen zum Teil die Regel von Brühl, zum Teil widersprechen sie ihr. Man kann somit nicht sagen, dass die Angelegenheit der Refraktionsäquivalente auch nur zu einem vorläufigen Abschluss gebracht sei. Die Summe der bisherigen Ergebnisse lässt sich dahin zusammenfassen, dass bei analogen Verbindungen das Refraktionsäquivalent der Verbindung sich als Summe entsprechend bestimmter Refraktionsäquivalente der Elemente darstellen lässt, dass aber die letzteren Werte von Gruppe zu Gruppe wechseln.

16. **Schröders Theorie der Refraktionssteren.** Durch die Arbeiten von Brühl war der schon von Dale und Gladstone betonte Einfluss der

---

[1]) B. B. 15, 2878. 1882. [2]) Proc. Roy. Soc. 31, 327. 1881. [3]) Beibl. 1883, 528 aus Atti d. R. Acc. dei Lincei (3) 7, 1883. [4]) Journ. russ. chem. Ges. 1881, 268. Berl. Ber. 14, 1697. 1881; ib. 16, 3049. 1883.

chemischen Konstitution der Verbindungen auf die Lichtbrechung nur insofern in Betracht gezogen, als ein Einfluss der einfachen und doppelten Bindung der Kohlenstoffatome unter sich, sowie des Carbonyl- und Hydroxylsauerstoffs festgestellt und numerisch auszuwerten versucht wurde. Die Unterschiede aber zwischen beobachtetem und berechnetem Refraktionsäquivalent, welche trotzdem bestehen blieben und welche die bei der grossen Schärfe der Bestimmungen nur kleinen Beobachtungsfehler weit übertrafen, blieben unberücksichtigt und konnten in der Theorie der konstanten Refraktionsäquivalente der Elemente keine Stelle finden.

Dieser Schwierigkeit hat H. Schröder[1]) in derselben Weise abzuhelfen gesucht, in welcher er die ganz analoge der Volumbeziehungen flüssiger Verbindungen zu heben sich bemühte, nämlich durch die Annahme eines veränderlichen Refraktionsmasses. Die Notwendigkeit dazu erweist er zunächst daran, dass die Unterschiede der Refraktionsäquivalente homologer Stoffe nicht genau konstant bleiben, sondern beim Aufsteigen in der Reihe regelmässig zunehmen; aus den unten mitgeteilten Tabellen lassen sich zahlreiche Beispiele dafür entnehmen. Um nun trotzdem einen Einblick in die Abhängigkeit des Refraktionsäquivalents von der Zusammensetzung zu gewinnen, macht Schröder darauf aufmerksam, dass die gesättigten Alkohole gleiche Werte zeigen, wie die entsprechenden einbasischen Säuren; es ist somit der Einfluss von CH_2 gleich dem von CO zu setzen. Diese Beziehung findet sich gleichfalls beim Vergleich der Ester und Äther wieder (Allylacetat $C_5H_8O_2 = 42{\cdot}21$ und Allyläthyläther $C_5H_{10}O = 42{\cdot}20$), ebenso bei Propionylchlorid und Propylchlorid, bei Benzaldehyd und Toluol u. s. w.

Ferner erweisen sich die Refraktionsäquivalente der Ameisensäurereihe als nahezu im Verhältnis 2:3:4:5.... stehend. Es liegt daher die Annahme nahe, dass die in den Säuren vorhandenen 2 Sauerstoffatome ebensoviel zum Refraktionsäquivalent beitragen, wie die Gruppe CH_2, da die Formeln der fraglichen Säuren sich durch $(CH_2)_nO_2$ ausdrücken lassen. Die gleiche Schlussweise auf die Alkohole angewendet ergiebt die Gleichheit von CH_2 mit OH_2; man hat also $CH_2 = OO' = OH_2$.

Für den Hydroxylsauerstoff erhält man beim Vergleich der Alkohole und Aldehyde endlich einen Wert, welcher nahezu $^1/_3$ der für CH_2, OO' und OH_2 gefundenen ist, so dass man für H_2 $^2/_3$, für C $^1/_3$ und für O' (Carbonylsauerstoff) $^2/_3$ dieses Wertes setzen darf.

In den gesättigten Verbindungen, welche C, H und O enthalten, trägt jedes Atom Kohlenstoff, Wasserstoff und Hy-

[1]) Wied. 15, 636. 1882 und 18, 148. 1883.



droxylsauerstoff gleich viel zum Refraktionsäquivalent bei; der Carbonylsauerstoff hat den doppelten Einfluss.

Vergleicht man diese Regel mit der von Schröder für die Volumkonstitution gegebenen (S. 334), so findet man beide identisch, wie denn auch die Ableitung beider auf ganz analogen Beobachtungen beruht. Schröder nennt den Anteil, welchen ein Atom an dem Refraktionsäquivalent nimmt, eine Refraktionsstere. Der Wert derselben wächst mit dem Molekulargewicht und schwankt, abgesehen von extremen Fällen, um 2·3 bis 2·4. Die Zahl der Refraktionssteren gesättigter Verbindungen beträgt soviel, als die Zahl der Atome, vermehrt um soviel Einheiten, als Atome Carbonylsauerstoff vorhanden sind. Als Beispiel gebe ich die Werte für die Ameisensäurereihe:

	Zahl der Steren	Refr. äq.	Wert der Stere
Ameisensäure CH_2O_2	6	13·61	2·27
Essigsäure $C_2H_4O_2$	9	20·69	2·30
Propionsäure $C_3H_6O_2$	12	28·01	2·33
Buttersäure $C_4H_8O_2$	15	35·54	2·37
Isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2$	18	43·16	2·40
Isocapronsäure $C_6H_{12}O_2$	21	50·56	2·41
Önanthsäure $C_7H_{14}O_2$	24	58·19	2·42

Die Refraktionsstere wächst in sehr regelmässiger Weise. Ganz gleiche Verhältnisse zeigen sich bei den anderen, von Landolt und Brühl gemessenen Verbindungen, indem mit voller Regelmässigkeit die Stere sich um so grösser erweist, je höher das Molekulargewicht wird.

Die ungesättigten Verbindungen zeigen nicht mehr den vollkommenen Parallelismus zwischen optischer und Volumkonstitution, wie die gesättigten. Aus der Thatsache, dass die Körper der Allylreihe mit den entsprechenden um H_2 reicheren gesättigten Verbindungen annähernd gleiche Refraktionsäquivalente besitzen, ist zu schliessen, dass die Doppelbindung den Verlust von H_2 gerade aufwiegt, dass also jede Doppelbindung das Refraktionsäquivalent um 2 Steren vergrössert.

Für Benzol wird das Vorhandensein von 18 Steren gezeigt; nach Abzug von 6 Steren für H_6 bleiben für C_6 noch 12 Steren übrig. Mit der Annahme, dass in den aromatischen Verbindungen der Komplex C_6 mit 12 Refraktionssteren wirke, finden sich die untersuchten Verbindungen in bester Übereinstimmung. Das Ergebnis scheint für die von Kekulé gegebene Benzolformel zu sprechen, in welcher 3 Doppelbindungen, entsprechend einem Plus von 6 Refraktionssteren, angenommen sind. Schröder deduziert auf Grundlage eben derselben Thatsachen und Betrachtungen die alleinige Zulässigkeit der Ladenburgschen „Prismenformel“. Dar-

aus ist zu folgern, dass Betrachtungen dieser Art zunächst weder für noch gegen eine derartige Konstitutionsformel zu verwerten sind.

Gegen die Auffassung der Volumkonstitution zeigt sich bei den ungesättigten und den aromatischen Verbindungen ein Unterschied. Eine Doppelbindung vermehrt die Sterenzahl um Eins, und im Benzol haben die 6 Kohlenstoffatome 8 Steren Raumerfüllung, während die entsprechenden optischen Werte 2, resp. 12 sind.

Einige Regeln, welche Schröder über die gesetzmässige Veränderlichkeit der Refraktionssteren zusammenstellt, können hier übergangen werden.

Ähnlich, wie Landolt auch auf Grundlage der Lorenzschen Formel die Refraktionsäquivalente der Verbindungen als Summe der Refraktionsäquivalente der Elemente unter Berücksichtigung ihrer Doppelbindungen berechnen konnte, hat Schröder die Durchführbarkeit seiner Betrachtungsweise auch für den Fall nachgewiesen, dass man das Refraktionsäquivalent $\frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ zu Grunde legt.[1]) Die oben ausgesprochenen Gesetze gelten unverändert, und zwar gleichermassen für die Konstante A, wie für die auf bestimmte Strahlen bezogenen Brechungskoeffizienten. Die Refraktionsstere bewegt sich mit wenigen Ausnahmen zwischen 1·4 und 1·5 und wächst regelmässig mit steigendem Molekulargewicht. Alle früheren Beziehungen treten nur noch schärfer und präziser hervor.

17. **Tabellen.** Die Bestätigungen für diese wie für frühere Sätze sind aus den beiden Tabellen zu entnehmen, welche ich hier folgen lasse. Die erste bezieht sich auf die ältere Formel $\frac{n - 1}{d}$ und giebt unter I das beobachtete Refraktionsäquivalent für den roten Strahl α des Wasserstofflichtes, unter II das nach Landolt und Brühl berechnete Refraktionsäquivalent, unter III endlich die Anzahl der Refraktionssteren und deren Wert nach H. Schröder. Die zweite Tabelle enthält dieselben Rubriken für den Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{d(n^2 + 2)}$.

Tabelle I. $\frac{n - 1}{d}$.

	I	II	III
1. Wasser H_2O	5·96 L.	5·4	8 × 1·987
2. Methylalkohol CH_4O	13·19 L.	13·0	6 × 2·199
3. Ameisensäure CH_2O_2	13·94 L.	13·8	6 × 2·323
4. Äthylaldehyd C_2H_4O	18·61 L.	18·6	8 × 2·326

[1]) Wied. 18, 148. 1883.

	I	II	III
5. Äthylalkohol C_2H_6O	20·73 L.	20·6	9 × 2·303
6. Essigsäure $C_2H_4O_2$	21·15 L.	21·4	9 × 2·350
7. Äthylenalkohol $C_2H_6O_2$	23·82 L.	23·4	10 × 2·382
8. Propargylalkohol C_3H_4O	24·67 B.	24·9	11 × 2·243
9. Acrolein C_3H_4O	24·67 B.	25·9	11 × 2·243
10. Propylaldehyd C_3H_6O	26·00 B.	26·2	11 × 2·364
11. Aceton C_3H_6O	26·16 L.	26·2	11 × 2·378
12. Allylalkohol C_3H_6O	27·88 B.	27·9	12 × 2·323
13. Isopropylalkohol C_3H_8O	28·58 B.	28·2	12 × 2·382
14. Propylalkohol C_3H_8O	28·60 B.	28·2	12 × 2·383
15. Propionsäure $C_3H_6O_2$	28·62 L.	29·0	12 × 2·385
16. Äthylformiat $C_3H_6O_2$	29·23 L.	29·0	12 × 2·436
17. Methylacetat $C_3H_6O_2$	29·41 L.	29·0	12 × 2·451
18. Methylal $C_3H_8O_2$	31·08 B.	31·0	13 × 2·391
19. Milchsäure $C_3H_6O_3$	31·87 L.	31·8	13 × 2·452
20. Allylchlorid C_3H_5Cl	33·64 B.	33·6	14 × 2·403
21. Isobutylaldehyd C_4H_8O	33·64 B.	33·8	14 × 2·403
22. Butylaldehyd C_4H_8O	33·68 B.	33·8	14 × 2·406
23. Propylchlorid C_3H_7Cl	34·11 B.	33·9	14 × 2·436
24. Glycerin $C_3H_8O_3$	34·39 L.	33·8	14 × 2·456
25. Äthylidenchlorid $C_2H_4Cl_2$	34·92 B.	34·8	14 × 2·494
26. Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$	34·94 B.	34·8	14 × 2·496
27. Isobutylalkohol $C_4H_{10}O$	36·16 L.	35·8	15 × 2·411
28. Äthylacetat $C_4H_8O_2$	36·22 L.	36·6	15 × 2·415
29. Isobuttersäure $C_4H_8O_2$	36·25 B.	36·6	15 × 2·417
30. Methacrylsäure $C_4H_6O_2$	36·27 B.	36·3	15 × 2·418
31. Buttersäure $C_4H_8O_2$	36·28 L.	36·6	15 × 2·419
32. Butylalkohol $C_4H_{10}O$	36·28 B.	36·6	15 × 2·419
33. Trimethylcarbinol C_4H_8O	36·30 B.	36·6	15 × 2·420
34. Äthyläther $C_4H_{10}O$	36·31 L.	35·8	15 × 2·421
35. Essigsäureanhydrid $C_4H_6O_3$	36·63 L.	37·4	15 × 2·442
36. Valerylen C_5H_8	39·85 B.	40·0	17 × 2·344
37. Amylen C_5H_{10}	40·35 B.	40·3	17 × 2·374
38. Propargyläthyläther C_5H_8O	40·51 B.	40·1	17 × 2·383
39. Propargylacetat $C_5H_6O_2$	40·75 B.	40·9	17 × 2·397
40. Isovaleraldehyd $C_5H_{10}O$	41·60 L.	41·4	17 × 2·447
41. Allylacetat $C_5H_8O_2$	43·30 B.	43·9	18 × 2·406
42. Allyläthyläther $C_5H_{10}O$	43·35 B.	43·1	18 × 2·408
43. Propyläthyläther $C_5H_{12}O$	43·80 B.	43·4	18 × 2·433
44. Isoamylalkohol $C_5H_{12}O$	43·99 B.	43·4	18 × 2·444
45. Benzol C_6H_6	44·03 B.	44·7	18 × 2·446
46. Methylbutyrat $C_5H_{10}O_2$	44·04 L.	44·2	18 × 2·447
47. Propylacetat $C_5H_{10}O_2$	44·04 L.	44·2	18 × 2·447
48. Isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2$	44·12 L.	44·2	18 × 2·451
49. Monochloressigester $C_4H_7ClO_2$	44·47 B.	45·1	18 × 2·471
50. Äthylcarbonat $C_5H_{10}O_3$	46·34 B.	47·0	19 × 2·439
51. Diallyl C_6H_{10}	47·45 B.	47·6	20 × 2·373

	I	II	III
52. Phenol C_6H_6O	47·81 L.	47·5	19 × 2·516
53. Hexan C_6H_{14}	48·63 B.	48·2	20 × 2·432
54. Äthylbutyrat $C_6H_{12}O_2$	51·41 L.	51·8	21 × 2·448
55. Capronsäure $C_6H_{12}O_2$	51·70 L.	51·8	21 × 2·461
56. Methylisovalerat $C_6H_{12}O_2$	51·80 L.	51·8	21 × 2·467
57. Äthylcrotonat $C_6H_{10}O_2$	52·07 B.	51·8	21 × 2·480
58. Isoamylformiat $C_6H_{12}O_2$	52·18 L.	51·8	21 × 2·485
59. Toluol C_7H_8	52·20 B.	52·3	21 × 2·486
60. Äthylchlorpropionat $C_5H_9ClO_2$	52·27 B.	52·7	21 × 2·489
61. Acetessigester $C_6H_{10}O_3$	52·88 B.	52·6	21 × 2·518
62. Äthylenacetat $C_6H_{10}O_4$	52·96 L.	55·4	21 × 2·522
63. Benzaldehyd C_7H_6O	54·68 L.	53·1	21 × 2·604
64. Paraldehyd $C_6H_{12}O_3$	53·51 B.	54·0	22 × 2·432
65. Acetal $C_6H_{14}O_2$	53·93 B.	53·8	22 × 2·451
66. Äthyloxalat $C_6H_{10}O_4$	55·22 B.	55·4	22 × 2·510
67. Benzylalkohol C_7H_8O	55·38 B.	55·1	22 × 2·517
68. Salicylaldehyd $C_7H_6O_2$	59·03 L.	55·9	22 × 2·683
69. Önanthol $C_7H_{14}O$	56·82 B.	56·6	23 × 2·470
70. Äthylisovalerianat $C_7H_{14}O_2$	59·28 L.	59·4	24 × 2·470
71. Önanthsäure $C_7H_{14}O_2$	59·50 L.	59·4	24 × 2·497
72. Äthylchlorbutyrat $C_6H_{11}ClO_2$	60·43 B.	60·3	24 × 2·518
73. Isoamylacetat $C_7H_{14}O_2$	60·99 L.	59·4	24 × 2·541
74. Methylbenzoat $C_8H_8O_2$	64·07 L.	63·5	25 × 2·563
75. Methylhexylketon $C_8H_{16}O$	64·73 B.	64·2	26 × 2·490
76. Methylsalicylsäure $C_8H_8O_3$	68·30 L.	66·3	26 × 2·627
77. Methylhexylcarbinol $C_8H_{18}O$	67·01 B.	66·2	27 × 2·482
78. Mesitylen C_9H_{12}	68·29 B.	67·5	27 × 2·529
79. Phenylpropylalkohol $C_9H_{12}O$	71·65 B.	70·3	28 × 2·559
80. Äthylbenzoat $C_9H_{10}O_2$	71·76 L.	71·1	28 × 2·563
81. Isoamylisovalerat $C_{10}H_{20}O_2$	82·26 L.	82·2	33 × 2·493
82. Äthylhydrocinnamat $C_{11}H_{14}O_2$	86·22 B.	86·3	34 × 2·536
83. Triäthylcitrat $C_{12}H_{20}O_7$	107·55 B.	107·4	42 × 2·561
84. Teträthylcitrat $C_{14}H_{24}O_7$	122·96 B.	122·6	48 × 2·562

Tabelle II. $\frac{n^2-1}{d\,(n^2+2)}$.

	I	II	III
1. Wasser H_2O	3·69 L.	3·66	3 × 1·230
2. Methylalkohol CH_4O	8·16 L.	8·22	6 × 1·360
3. Ameisensäure CH_2O_2	8·52 L.	8·48	6 × 1·420
4. Aldehyd C_2H_4O	11·50 L.	11·46	8 × 1·438
5. Alkohol C_2H_6O	12·71 L.	12·78	9 × 1·412
6. Essigsäure $C_2H_4O_2$	12·93 L.	13·04	9 × 1·437
7. Äthylenalkohol $C_2H_6O_2$	14·33 L.	14·36	10 × 1·433
8. Propargylalkohol C_3H_4O	14·83 B.	—	11 × 1·348
9. Propylaldehyd C_3H_6O	15·93 B.	—	11 × 1·448
10. Acrolein C_3H_4O	16·01 B.	—	11 × 1·455

	I	II	III
11. Aceton C_3H_6O	16·05 L.	16·02	11 × 1·459
12. Allylalkohol C_3H_6O	16·85 B.	—	12 × 1·404
13. Propylalkohol C_3H_8O	17·42 B.	17·34	12 × 1·452
14. Propionsäure $C_3H_6O_2$	17·42 L.	17·60	12 × 1·452
15. Isopropylalkohol C_3H_8O	17·44 B.	17·34	12 × 1·453
16. Äthylformiat $C_3H_6O_2$	17·93 L.	—	12 × 1·494
17. Methylacetat $C_3H_6O_2$	18·03 L.	—	12 × 1·503
18. Milchsäure $C_3H_6O_3$	19·09 L.	19·18	13 × 1·468
19. Methylal $C_3H_8O_2$	19·10 B.	18·92	13 × 1·469
20. Allylchlorid C_3H_5Cl	20·31 B.	—	14 × 1·451
21. Glycerin $C_3H_8O_3$	20·41 L.	20·50	14 × 1·458
22. Butylaldehyd C_4H_8O	20·52 B.	20·58	14 × 1·466
23. Isobutylaldehyd C_4H_8O	20·56 B.	20·58	14 × 1·469
24. Propylchlorid C_3H_7Cl	20·75 B.	20·74	14 × 1·482
25. Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$	20·92 B.	21·16	14 × 1·494
26. Äthylidenchlorid $C_2H_4Cl_2$	21·08 B.	21·16	14 × 1·506
27. Methacrylsäure $C_4H_6O_2$	21·80 B.	—	15 × 1·453
28. Isobutylalkohol $C_4H_{10}O$	21·96 L.	21·90	15 × 1·464
29. Butylalkohol $C_4H_{10}O$	22·01 B.	21·90	15 × 1·467
30. Buttersäure $C_4H_8O_2$	22·01 L.	22·16	15 × 1·467
31. Isobuttersäure $C_4H_8O_2$	22·05 B.	—	15 × 1·469
32. Trimethylcarbinol $C_4H_{10}O$	22·09 B.	—	15 × 1·473
33. Äthylacetat $C_4H_8O_2$	22·14 L.	22·16	15 × 1·476
34. Essigsäureanhydrid $C_4H_6O_3$	22·27 L.	22·42	15 × 1·485
35. Äthyläther $C_4H_{10}O$	22·31 L.	—	15 × 1·487
36. Valerylen C_5H_8	24·16 B.	—	17 × 1·421
37. Propargyläthyläther C_5H_8O	24·54 B.	—	17 × 1·444
38. Propargylacetat $C_5H_6O_2$	24·57 B.	—	17 × 1·445
39. Amylen C_5H_{10}	24·64 B.	—	17 × 1·449
40. Isovaleraldehyd $C_5H_{10}O$	25·31 L.	25·14	17 × 1·489
41. Benzol C_6H_6	25·93 B.	—	18 × 1·441
42. Allylacetat $C_5H_8O_2$	26·26 B.	—	18 × 1·459
43. Allyläthyläther $C_5H_{10}O$	26·39 B.	—	18 × 1·466
44. Isoamylalkohol $C_5H_{12}O$	26·62 B.	26·46	18 × 1·479
45. Isovaleriansäure $C_5H_{10}O$	26·72 L.	26·72	18 × 1·484
46. Äthylchloracetat $C_4H_7ClO_2$	26·79 B.	—	18 × 1·488
47. Propyläthyläther $C_5H_{12}O$	26·79 B.	—	18 × 1·488
48. Methylbutyrat $C_5H_{10}O_2$	26·79 L.	26·72	18 × 1·488
49. Propylacetat $C_5H_{10}O_2$	26·83 B.	—	18 × 1·491
50. Phenol C_6H_6O	27·75 L.	—	19 × 1·461
51. Äthylcarbonat $C_5H_{10}O_3$	28·22 B.	28·30	19 × 1·485
52. Diallyl C_6H_{10}	28·77 B.	—	20 × 1·438
53. Hexan C_6H_{14}	29·70 B.	29·44	20 × 1·485
54. Toluol C_7H_8	30·79 B.	—	21 × 1·466
55. Äthylbutyrat $C_6H_{12}O_2$	31·20 L.	31·28	21 × 1·486
56. Capronsäure $C_6H_{12}O_2$	31·22 L.	31·28	21 × 1·487
57. Äthylcrotonat $C_6H_{10}O_2$	31·36 B.	—	21 × 1·493

	I	II	III
58. Methylisovalerat $C_6H_{12}O_2$	31·46 L.	—	21 × 1·498
59. Isoamylformiat $C_6H_{12}O_2$	31·66 L.	—	21 × 1·508
60. Äthylchlorpropionat $C_5H_9ClO_2$	31·53 B.	—	21 × 1·501
61. Benzaldehyd C_7H_6O	31·77 L.	—	21 × 1·513
62. Acetessigester $C_6H_{10}O_3$	31·89 B.	—	21 × 1·519
63. Äthylenacetat $C_6H_{10}O_4$	31·91 L.	—	21 × 1·520
64. Benzylalkohol C_7H_8O	32·23 B.	—	22 × 1·465
65. Paraldehyd $C_6H_{12}O_3$	32·40 B.	—	22 × 1·473
66. Acetal $C_6H_{14}O_2$	32·88 B.	32·60	22 × 1·495
67. Äthyloxalat $C_6H_{10}O_4$	33·39 B.	34·12	22 × 1·516
68. Salicylaldehyd $C_7H_6O_2$	34·03 L.	—	22 × 1·546
69. Önanthol $C_7H_{14}O$	34·20 B.	34·26	23 × 1·487
70. Önanthsäure $C_7H_{14}O_2$	35·85 L.	35·84	24 × 1·494
71. Äthylisovalerat $C_7H_{14}O_2$	35·98 L.	35·84	24 × 1·499
72. Äthylchlorbutyrat $C_7H_{14}O_2$	36·39 B.	36·28	24 × 1·516
73. Isoamylacetat $C_7H_{14}O_2$	36·95 L.	—	24 × 1·540
74. Methylbenzoat $C_8H_8O_2$	37·55 L.	—	25 × 1·502
75. Methylhexylketon $C_8H_{16}O$	39·07 B.	—	26 × 1·503
76. Methylsalicylsäure $C_8H_8O_3$	39·80 L.	—	26 × 1·532
77. Mesitylen C_9H_{12}	40·33 B.	—	27 × 1·494
78. Methylhexylcarbinol $C_8H_{18}O$	40·35 B.	—	27 × 1·494
79. Phenylpropylalkohol $C_9H_{12}O$	41·75 B.	—	28 × 1·491
80. Athylbenzoat $C_9H_{10}O_2$	42·20 L.	—	28 × 1·507
81. Isoamylisovalerat $C_{10}H_{20}O_2$	49·72 L.	—	33 × 1·507
82. Äthylhydrocinnamat $C_{11}H_{14}O_2$	50·85 B.	—	34 × 1·495
83. Triäthylcitrat $C_{12}H_{20}O_7$	64·36 B.	—	42 × 1·532
84. Teträthylcitrat $C_{14}H_{24}O_7$	73·52 B.	—	48 × 1·532

18. **Schluss.** Die in den vorhergegangenen Paragraphen geschilderten Beziehungen fordern nach zwei Richtungen zum Nachdenken auf. Man möchte einmal Aufklärung darüber haben, warum zwei so verschiedene Formeln, wie die von Dale und Gladstone und die von Lorenz, welche in keiner einfachen Beziehung zu einander stehen, doch gleiche stöchiometrische Resultate geben können, und zweitens, wie zwei so grundverschiedene Betrachtungsweisen, wie die von Landolt und die von Schröder, sich auf dasselbe Beobachtungsmaterial gleich gut anwenden lassen.

Was die erste Frage betrifft, so liegt ihre Antwort in der Thatsache, dass die Brechungskoeffizienten der meisten gesättigten Verbindungen zwischen 1·35 und 1·40 fallen. Innerhalb dieser Grenzen sind die Ausdrücke $n - 1$ und $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ sehr nahe proportional, indem das Verhältnis beider, oder $\frac{n^2 + 2}{n + 1}$ für $n = 1·35$ bis $n = 1·40$ sich nur zwischen 1·63 und 1·65 bewegt. Da ferner die Änderungen des Brechungskoeffizienten

bei vergleichbaren Stoffen meist sehr stetig und regelmässig stattfindet, so wird auch hierdurch ein Ausgleich beider Reihen erzielt. Die noch übrigen Differenzen werden endlich durch die Art der Berechnung der Atomrefraktionen der Elemente ausgeglichen.

Die zweite Frage beantwortet sich durch die Überlegung, dass in den gesättigten Verbindungen Kohlenstoff und Wasserstoff stets sehr nahe in dem Verhältnis 1:2 stehen, so dass die berechneten Refraktionsäquivalente wesentlich nur durch den Wert bestimmt werden, welchen man dem Komplex CH_2 erteilt und nur sehr wenig dadurch, welche Anteile man dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff daran zuschreibt. Für CH_2 nimmt aber Landolt $4{\cdot}86 + 2 \times 1{\cdot}29 = 7{\cdot}44$, Schröder 7·0 bis 7·8 an, so dass beide Rechnungsweisen übereinkommen. Für Hydroxylsauerstoff hat Landolt 2·71, Schröder 2·3 bis 2·6, für Carbonylsauerstoff sind die Zahlen 3·29 und 4·6 bis 5·1, so dass auch hier die Unterschiede nicht gross sind. Für die ungesättigten und aromatischen Verbindungen, wo das Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff sich wesentlich ändert, müssen Ergänzungshypothesen beschafft werden, bei Brühl durch die Annahme eines Einflusses der Doppelbindungen, bei Schröder durch die Erhöhung der Sterenzahl. Daraus ist aber zu schliessen, dass den optischen Theorien zunächst noch kein massgebendes Stimmrecht bei der Erledigung von Konstitutionsfragen einzuräumen ist, wenn es sich um die Bestimmung der Konstitution selbst (Doppelbindungen u. dergl.) handelt. Wohl aber ist die Bestimmung des Refraktionsäquivalents ein vortreffliches Mittel, um die Zugehörigkeit eines Stoffes zu einer bestimmten Gruppe zu erkennen.

Sechstes Kapitel. Drehung der Polarisationsebene.

1. **Allgemeines.**[1]) Die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes durch Quarzplatten, welche senkrecht auf ihre optische Axe geschnitten sind, ist 1811 von Arago entdeckt worden. Biot und Seebeck fanden 1815 die Thatsache, dass auch flüssige Stoffe, speziell organische, die gleiche Eigenschaft zeigen können; der erstere stellte die Gesetze dieser Erscheinungen fest[2]) und fand, dass sie in den Hauptzügen mit denen am Quarz übereinstimmen. Auch ermittelte er, dass das Drehvermögen

---

[1]) Vielfach benutzt wurde Landolt, das optische Drehungsvermögen. Braunschweig 1879. [2]) Zusammenfassung in A. ch. ph. (3) 59, 206. 1860.



nicht an den festen und flüssigen Zustand gebunden war, sondern dass optisch aktive Flüssigkeiten auch Dämpfe liefern, welche die Polarisationsebene drehen. Faraday fand 1846, dass solche Stoffe, welche für sich keinen Einfluss auf das polarisierte Licht ausüben, optisch aktiv werden, wenn man sie in die Axe eines Elektromagnets bringt. Der Nachweis bezog sich auf feste und flüssige Stoffe; neuerdings ist von Kundt und Röntgen[1]) ein gleiches Verhalten an Gasen nachgewiesen worden.

Für die Erklärung der Drehung in Krystallen hat Fresnel[2]) eine theoretische Anschauung gegeben, welche sich experimentell gut bewährt hat; sie kommt auf die Annahme zweier zirkular polarisierter Strahlen heraus, in die sich jeder einfach poralisierte beim Eintritt in den Krystall spaltet und die zwar in gleicher Richtung aber mit verschiedener Geschwindigkeit weiter gehen. Die Ursache dieser Spaltung ist in einem bestimmten Bau der konstituierenden Molekeln, sowie wesentlich in einer bestimmten Anordnung der letzteren in den Krystallen gesucht worden, worüber das Nähere erst weiter unten gesagt werden kann. Für flüssige Stoffe fällt das zweite Moment und dabei auch die Fresnelsche Theorie fort; wenigstens ist mir nicht bekannt, dass jemals ein Nachweis zirkular polarisierter Strahlen in optisch aktiven Flüssigkeiten versucht oder ausgeführt worden wäre.

Optisches Drehvermögen nicht krystallisierter Stoffe ist bisher ausschliesslich an organischen, d. h. Kohlenstoffverbindungen beobachtet worden.

2. **Die Gesetze des optischen Drehvermögens.** Die Drehung der Polarisationsebene hängt ab a) von der Natur der Substanz; b) von der Länge der durchstrahlten Schicht; c) von der Wellenlänge des Lichtes; d) von der Temperatur.

Was den ersten Punkt anlangt, so wird derselbe weiter unten ausführlich besprochen werden. Hier mag erwähnt werden, dass der Sinn der Drehung ebenso wie der Wert derselben verschieden ist; es giebt Stoffe, bei denen die Ebene des Lichts sich im Sinne einer wie gewöhnlich geschnittenen Schraube, die in die Mutter hinein geht, wenn man ihren Kopf in der Richtung des Uhrzeigers dreht, ändert (linksdrehende), sowie auch solche, bei denen das Entgegengesetzte stattfindet (rechtsdrehende). Die Bezeichnungen links- und rechtsdrehend rühren von der Richtung her, nach welcher man den oben gedachten Griff des analysierenden Nicols der Polarisationsapparate drehen muss, um das Licht auszulöschen; da der Experimentator dabei entgegengesetzt dem Gange des

---

[1]) Wied. 8, 278. 1880. [2]) Arch. ph. 28. 1825.

Lichtstrahles sieht, so ist die eigentlich verkehrte Bezeichnungsweise erklärlich.

Mit der Länge der durchstrahlten Schicht ändert sich die Drehung proportional. Das Gesetz ist von Biot zuerst am Quarz, später an Flüssigkeiten nachgewiesen worden und darf als vollkommen genau angesehen werden.

Die Wellenlänge des Lichtes hat einen grossen, jedoch in seiner Gesetzmässigkeit nicht erkannten Einfluss auf die Drehung. Aus einigen Messungen glaubte Biot das Gesetz ableiten zu können, dass die Drehung α umgekehrt proportional dem Quadrat der Wellenlänge λ sei, so dass man sie $\alpha = \frac{A}{\lambda^2}$ setzen könne; indessen ergab sich die Formel als ganz ungenau. Für Quarz hat Boltzmann[1]) eine Formel von der Form $\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$ berechnet, die sehr gute Übereinstimmung giebt. Die Anwendung derselben auf Flüssigkeiten hat er nicht versucht; es ist indessen wahrscheinlich, dass diese oder eine erweiterte $\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} + \frac{C}{\lambda^6} + \cdots$ sich den Erscheinungen überall wird anschliessen lassen.

Die Temperatur beeinflusst das Drehvermögen in verschiedenem Sinne. Meist nimmt dasselbe mit steigender Temperatur ab; in anderen Fällen, z. B. beim Quarz und gelöster Weinsäure nimmt es zu; im letzten Falle ist der Temperaturkoeffizient enorm hoch, wie aus nachfolgender Tabelle nach Krecke[2]) hervorgeht:

Temp.	Weinsäure in 100 Teilen Lösung		
	40	20	10
0°	5·53	8·66	9·95
20°	8·32	11·57	12·25
40°	11·03	13·65	15·68
60°	12·63	16·18	18·31
80°	14·27	18·40	20·72
100°	17·66	21·48	23·79

In diesem Falle kompliziert sich der Einfluss der Temperatur auf das Drehvermögen selbst mit dem auf die chemische Natur des gelösten Körpers, wie denn überhaupt dasselbe ein äusserst empfindliches Hülfsmittel zur Erkenntnis geringer Unterschiede der chemischen Beschaffenheit gelöster Stoffe ist.

3. **Experimentelle Methoden.** In dem citierten Buche von Landolt sind die Apparate und Methoden zur Bestimmung des Drehver-

---

2) Pogg. Jubelbd. 128. 1875.

mögens so erschöpfend abgehandelt, dass ich darauf verweise und mich mit einer Angabe des Prinzipes begnüge. Sämtliche Apparate sind darin gleich, dass in ihnen zunächst das eintretende Licht polarisiert wird, sodann die zu untersuchende Schicht durchläuft, um schliesslich auf eine „analysierende“ Polarisationsvorrichtung zu treffen. Bei der einfachsten, von Mitscherlich angegebenen Form sind die beiden Polarisationsvorrichtungen Nicolsche Prismen, die zunächst senkrecht gestellt werden, so dass das Gesichtsfeld dunkel erscheint; schiebt man eine optisch aktive Schicht in den Gang des Strahles, so muss das Ocularnicol gedreht werden, bis wiederum Dunkelheit eintritt. Letzteres findet nur statt, wenn homogenes Licht, z. B. das einer Gasflamme, in welcher Kochsalzdämpfe enthalten sind, angewendet wird, anderenfalls erhält man statt der Dunkelheit bei Anwendung weissen Lichts Farben infolge der verschiedenen Drehung der verschiedenen Farben; es findet „Rotationsdispersion“ statt. Betrachtet man das austretende Licht durch einen Spektralapparat, so sieht man einen schwarzen Strich beim Drehen des Nicols durch das Spektrum vom rothen zum violetten Ende wandern, indem beim Vorwärtsdrehen Licht von zunehmend geringerer Wellenlänge infolge der stärkeren Ablenkung, welche es erfährt, ausgelöscht wird. Man kann durch diese von Broch herrührende Anordnung die Rotationsdispersion bequem bestimmen.

Die Einstellung des Ocularnicols auf Dunkelheit ist nicht sehr exakt auszuführen, da meist ein ziemlich breiter dunkler Streif durch das Gesichtsfeld wandert; man hat deshalb mannigfaltige Einrichtungen getroffen, um die relative Stellung der beiden Nicols schärfer zu bestimmen. Beim Polaristrobometer von Wild dienen dazu die durch ein Savartsches Polariskop erzeugten Interferenzstreifen. Einfacher und wohl noch genauer ist das Problem in den „Halbschattenapparaten“ gelöst, die von Jelett, Cornu und Laurent konstruiert worden sind und die darin übereinstimmen, dass statt des einfachen Bündels polarisierten Lichtes zwei solche mit nur wenig gegen einander geneigten Ebenen je eine Hälfte des Gesichtsfeldes erfüllen. Es giebt dann zwei sehr nahe liegende Stellungen des Ocularnicols, bei welchen einerseits die rechte Seite schwarz und die linke hell, und andererseits die rechte hell und die linke schwarz erscheint; zwischen beiden findet sich eine dritte Stellung, bei welcher beide Seiten gleich hell erscheinen; dieselbe ist um so leichter und genauer zu finden, je kleiner der Winkel der Polarisationsebenen in den beiden Hälften des Gesichtsfeldes ist; freilich ist das letztere dann auch um so dunkler.

Eine dritte Klasse von Apparaten dient speziell zur Bestimmung von

Zuckermengen, indem die eingetretenen Drehungen durch einen Quarz von variabler Dicke ausgeglichen werden. Sie gestatten nur die Untersuchung solcher Stoffe, welche dieselbe Rotationsdispersion wie der Quarz haben, eine Bedingung, die fast ausschliesslich nur für Zucker zutrifft, und sind für Untersuchungen allgemeiner Art unbrauchbar. Es sind die von Dubosq, Ventzke und neuerdings von Schmidt und Haensch konstruierten Saccharimeter.

Die zu untersuchenden Flüssigkeiten schliesst man in Röhren mit senkrecht zur Axe abgeschliffenen Enden, die man mit planparallelen Glasplatten verschliesst. Letztere werden durch aufschraubbare Fassungen mit eingelegten Gummiringen festgehalten. Zur Regulierung der Temperatur kann man die Röhren in einen Blechmantel nach Art eines Liebigschen Kühlers setzen, durch welchen man temperiertes Wasser fliessen lässt. Man hat darauf zu achten, dass die Verschlussplatten nicht durch den Druck beim Aufschrauben doppeltbrechend werden und dadurch die Einstellung beeinflussen; Oudemans kittet, um das zu vermeiden, die Platten mit starkem Tischlerleim an und füllt die Röhre durch einen seitlichen Tubus.

Die genaue Kenntnis der Röhrenlänge ist eine unumgängliche Vorbedingung sicherer Resultate. Man findet bei Landolt die erforderlichen Angaben, wie dieselbe festgestellt werden kann.

4. **Spezifisches und molekulares Drehvermögen.** Biot bezeichnete den Winkel, um welchen die Polarisationsebene durch eine Quarzplatte von 1 mm Dicke gedreht wurde, als das spezifische Drehvermögen des Quarzes. Bei Flüssigkeiten erwies sich diese Definition als unpraktisch, da die Zahlen allzu klein wurden; er vergrösserte diese daher um das Hundertfache und bezog die Drehung der Flüssigkeiten auf Schichten von einem Decimeter Länge. Ferner zog er in Betracht, dass durch die verschiedene Dichtigkeit verschiedene Mengen Substanz in einer solchen Schicht enthalten seien; um den Einfluss dieses Umstandes zu eliminieren, dividierte er die auf ein Decimeter Länge bezogenen Winkel noch durch das spezifische Gewicht. Bezeichnet man mit α den in einer Röhre von der Länge l an einer Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht d beobachteten Winkel, so ist nach Biot das spezifische Drehvermögen $[\alpha]$ gegeben durch

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

Man kann die Definition auch so verstehen, dass sie die Drehung angiebt, welche 10 g Substanz hervorrufen, wenn man sie in einer Röhre von einem Quadratcentimeter Querschnitt und passender Länge untersucht.

Zum Zweck stöchiometrischer Vergleiche bezieht man die Drehungen nach dem Vorgange von Krecke[1]) auf Mengen, die den Molekulargewichten proportional sind. Die einfachste Definition dieses molekularen Drehvermögens [m] wäre im Anschluss an die Definition des spezifischen so zu geben, dass man sich eine Substanzmenge, die gleich dem in Grammen ausgedrückten Molekulargewicht ist, in eine Röhre von 1 cm^2 Querschnitt gebracht denkt und die durch diese Säule veranlasste Drehung als molekulare bezeichnet. Indessen werden auch so die Zahlen sehr hoch, da das Molekulargewicht der optisch aktiven Stoffe meist ziemlich beträchtlich ist. Krecke hat eine zehnmal kleinere Einheit benutzt, indem er die Biotsche Drehungskonstante mit dem Molekulargewicht m multiplizierte und durch 100 dividierte; wir wollen dieselbe beibehalten und haben also $[m] = \frac{m}{100} \cdot \frac{\alpha}{lp}$.

Handelt es sich um eine Lösung oder ein Gemenge, worin der eine Anteil optisch inaktiv ist, so lässt sich unter der Voraussetzung, dass ein Einfluss des letzteren auf die optischen Eigenschaften nicht stattfindet, gleichfalls ein spezifisches und ein molekulares Drehvermögen bestimmen. Ist p das Gewicht aktiver Substanz in v Volumen der Lösung, so ist die spezifische Drehung $[\alpha] = \frac{\alpha v}{lp}$, wobei l in Decimetern, p in Grammen, v in kcm auszudrücken ist. Kennt man nicht den Gehalt in der Volumeinheit, sondern die Zusammensetzung dem Gewichte nach, so ist noch das spezifische Gewicht der Lösung zu ermitteln. Enthalten n Gramm der Lösung g Gramm Substanz und hat sie das spezifische Gewicht d, so wiegt ein kcm d Gramm und enthält $\frac{gd}{n}$ Substanz, so dass wir $p = \frac{gd}{n}$ und daher $[\alpha] = \frac{\alpha n}{lgd}$ haben. Das molekulare Drehvermögen folgt daraus wie oben $[m] = \frac{m}{100} \cdot \frac{\alpha n}{lgd}$.

5. **Drehvermögen von Lösungen.** Es wurde oben die Voraussetzung gemacht, dass in der Lösung eines (festen oder flüssigen) aktiven Stoffes in einer nicht aktiven Flüssigkeit der letztere keine Veränderungen seines Drehvermögens erleide. Diese Annahme trifft nur in seltenen Fällen einigermassen, genau niemals zu, und die Ermittelung der Drehungskonstanten für solche Stoffe, die im reinen Zustande nicht untersucht werden können, ist daher eine ziemlich verwickelte Aufgabe. Zwar hatte schon

[1]) J. pr. Ch. (2) 5, 12. 1872.

Biot 1838 an den Lösungen der Weinsäure festgestellt, dass die Drehung der Polarisationsebene keineswegs, wie er früher bei Zuckerlösungen gefunden hatte, dem Gehalt an aktiver Substanz proportional ist, sondern bei abnehmendem Gehalt relativ grösser wird; die Beobachtung war indessen in Vergessenheit geraten. Ebenso hatte Biot gefunden, dass derselbe aktive Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln zu gleicher Konzentration gelöst, keineswegs gleich stark drehende Flüssigkeiten ergab. Endlich wirkte auch das gleiche Lösungsmittel auf den einen Stoff die Drehung erhöhend, auf den anderen dieselbe vermindernd. Trotz dieser wechselreichen Verhältnisse wurde dennoch späterhin häufig als Drehvermögen eines gelösten Stoffes ein nach der oben gegebenen Formel berechneter Wert angegeben, ohne dass irgend eine Sicherheit gegeben wurde, dass das angewandte Lösungsmittel die Drehung nicht beeinflusste. Die Ursache dieser Nichtbeachtung der unbedingt erforderlichen Vorsichtsmassregeln war vermutlich die Thatsache, dass Rohrzucker, der am häufigsten polarimetrisch untersuchte Stoff, die vorausgesetzten einfachen Verhältnisse zufällig mit grosser Annäherung zeigt.

Der von Biot schon untersuchte Einfluss des Lösungsmittels wurde 1873 sozusagen neuentdeckt, indem A. C. Oudemans jun.[1]) zufällig, als er bei der Untersuchung einiger Alcaloide der langsamen Lösung des Cinchoninsulfats in Wasser durch etwas Alkohol nachhalf, bemerkte, dass diese alkoholhaltige Lösung ganz andere Drehungsgrössen ergab, als gleich starke wässerige. Oudemans untersuchte deshalb eine Reihe verschiedener Stoffe und fand für einige derselben, Zucker, Cubebenöl, Phloridzin, dass ihr Drehvermögen sich beim Auflösen in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform u. s. w. nicht wesentlich ändert, für andere, namentlich Alkaloide und deren Salze fand er dagegen sehr erhebliche Unterschiede. Besonders auffallend änderte sich das Drehvermögen bei der Anwendung von gemengten Lösungsmitteln; wenn man in einer Lösung von Cinchonin in Chloroform steigende Anteile des letzteren durch Alkohol ersetzt, so nimmt der Drehungswinkel anfangs sehr schnell zu, erreicht bei etwa 10 Prozent Alkohol ein Maximum und vermindert sich alsdann wieder schnell; bei 50 Proz. Alkohol hat es einen Wert, welcher nicht erheblich von dem der reinen Alkohollösung mehr abweicht. Zur Erklärung dieser Verhältnisse nimmt Oudemans die Bildung „molekularer" Verbindungen von anderem Drehvermögen an, die je nach den Mengenverhältnissen des Lösungsmittels in verschiedenen Anteilen entstehen. Eine Stütze für diese Ansicht sieht er darin, dass auch die Löslichkeit des Cinchonins in den

---

[1]) L. A. 166, 65. 1873.

erwähnten Gemengen ähnliche Verhältnisse zeigt, sie ist in den reinen Lösungsmitteln viel geringer, als in den Gemengen. Das Maximum der Löslichkeit erscheint indessen nicht bei 10 Proz. Alkohol, sondern erst bei 20 Proz. Ich kann freilich nicht einsehen, wie die Entstehung einer „molekularen" Verbindung von Cinchonin mit Alkohol durch die Gegenwart von Chloroform befördert werden kann, und umgekehrt.

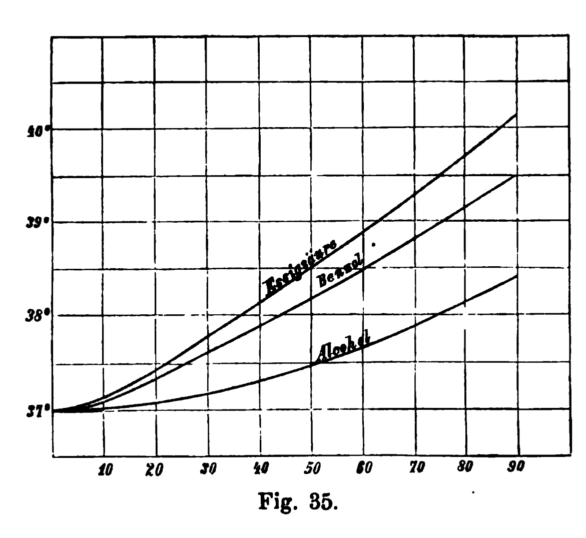


Fig. 35.

Gleiche Ergebnisse lieferte eine zu derselben Zeit veröffentlichte Arbeit von Hoorweg[1]. Auch Hesse, welcher eine grosse Anzahl von Substanzen auf ihr Verhalten gegen das polarisierte Licht untersuchte,[2] kam zu ähnlichen Resultaten, deren Einzelheiten, da sie kein stöchiometrisches Interesse bieten, hier nicht wiederzugeben sind.

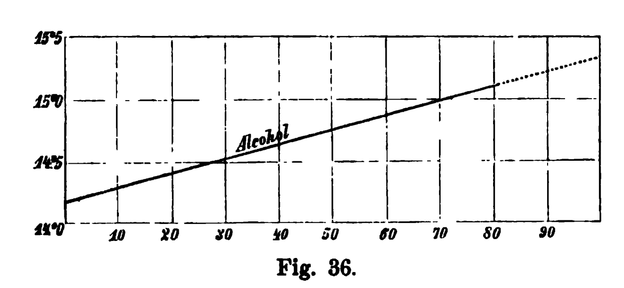


Fig. 36.

Die komplizierten Erscheinungen, welche später Oudemans[3] bei den Lösungen von Alkaloiden in verschiedenen Säuren beobachtete, sind für die Constitution der Lösungen von hohem Interesse, gewähren aber keine neue Einsicht in die Frage, welche uns hier beschäftigt.

Erst Landolt[4] beschäftigte sich eingehend mit der Frage, ob und wie das Drehvermögen eines reinen Stoffes aus den beobachteten Drehungen seiner Lösungen abgeleitet werden könne. Setzt man die Menge des optisch inaktiven Stoffes in 100 Teilen der Lösung = q, so ist das an

---

[1]) Maanblad voor Naturwet. 3, 12. 1873. [2]) L. A. 176, 89 u. 189. 1875.
[3]) L. A. 182, 33. 1876. [4]) L. A. 189, 241. 1877.

dem Gemenge beobachtete und nach den früheren Formeln auf reine Substanz reduzierte spezifische Drehvermögen nicht konstant, sondern lässt sich durch Formeln von der Gestalt $[\alpha] = A + Bq$ oder $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$, oder endlich $[\alpha] = A + \frac{Bq}{C + q}$ darstellen, die schon Biot anwandte. Die erste stellt eine Gerade, die zweite eine Parabel, die dritte eine Hyperbel dar. Setzt man in diesen Gleichungen $q = o$, so bleibt $[\alpha] = A$, d. h. die Konstante A repräsentiert das Drehvermögen des reinen, unvermischten Stoffes. Interessiert man sich für die Drehung, die eine unveränderte Menge des aktiven Stoffes mit zunehmenden, schliesslich unendlich grossen Mengen des Verdünnungsmittels giebt, so ist es zweckmässiger, statt der Grösse q eine andere einzuführen, welche die Menge des Lösungsmittels auf einen Teil aktiver Substanz zum Ausdruck bringt, und in der entsprechenden Formel diese Grösse $= \infty$ zu setzen.

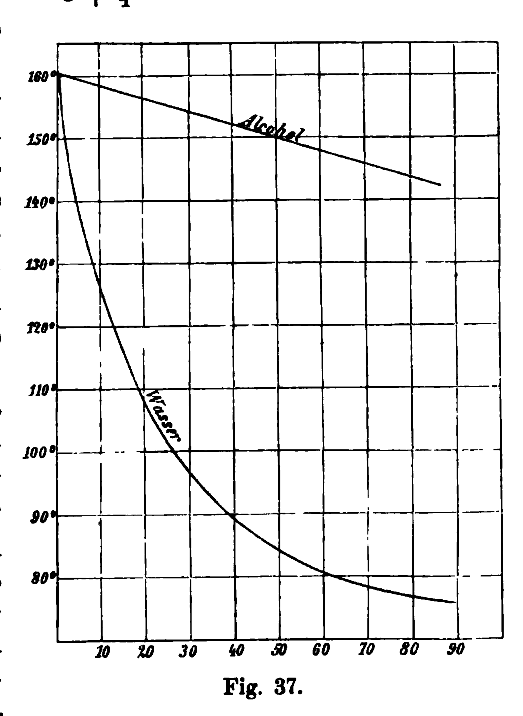


Fig. 37.

Am besten lassen sich natürlich die Verhältnisse an Flüssigkeiten übersehen, bei welchen die Konstante $[\alpha]$ für die reine Substanz ohne Schwierigkeit festgestellt werden kann. Landolt experimentierte mit Lösungen von links- und rechtsdrehendem Terpentinöl, Nicotin und weinsaurem Äthyl in verschiedenen Lösungsmitteln. Die S. 465—467, Fig. 35—38 verzeichneten Kurventafeln lassen das Verhalten dieser Gemenge ohne viel Worte erkennen.

In verhältnismässig zahlreichen Fällen genügt eine lineare Formel $[\alpha] = A + Bq$ zur Darstellung der Beobachtungen, meist muss jedoch ein drittes Glied hinzugenommen werden.

Dass die Formeln, welche für die Lösungen der optisch aktiven Flüssigkeiten entwickelt wurden, in ihrem konstanten Gliede A von dem direkt beobachteten spezifischen Drehvermögen keine wesentlichen Unter-

schiede zeigen, ist selbstverständlich. Verwendet man dagegen zur Aufstellung der Interpolationsformeln verdünntere Lösungen von q = 50 ab allein, so schwanken die Werte schon viel erheblicher. Links-Terpentinöl

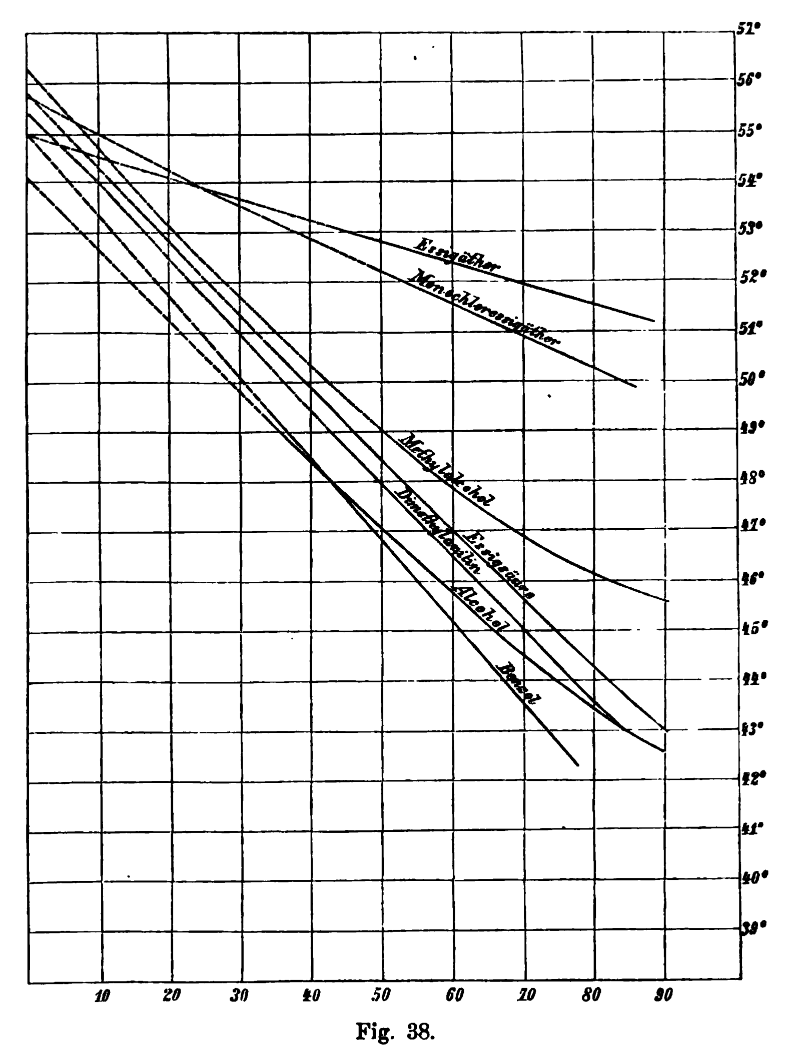


Fig. 38.

z. B. giebt A = 35° 13′ bis 37° 20, also Differenzen von 3 Proz. Die stark gekrümmte Kurve Nicotin in Wasser gestattet keine Berechnung nach einer der angeführten Formeln; infolge dessen sind auch die Extrapolationen aus Teilen der Kurve unzuverlässig und geben Werte zwischen 141° und 163°, während an reinem Nicotin $[\alpha] = 161° 55$ gefunden wurde.

Die Anwendung dieser Erfahrungen auf einen festen Stoff giebt die letzte Tafel, welche die Drehungskonstanten des in Essigäther, Monochloressigäther, Methylalkohol, Essigsäure, Dimethylanilin, Alkohol und Benzol gelösten Kampfers darstellt. Die ausgezogenen Linien sind die direkt beobachteten Stücke der Kurve, die punktierten sind extrapoliert. Wie man sieht, stimmen die meisten extrapolierten Endwerte für $q = o$ innerhalb eines halben Grades (von 55·2 bis 55·7) überein, nur die aus Äthyl- und Methylalkohol erhaltenen differieren um fast zwei Grade. Das Mittel ist 55·4.

Aus der grossen Verschiedenheit des Verlaufs der mit verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Kurven lässt sich in bezug auf die von einigen Autoren benutzte Drehungskonstante bei unendlicher Verdünnung schliessen, dass dieselbe mindestens ebenso sehr vom Lösungsmittel, wie von dem aktiven Körper selbst abhängt; zur optischen Charakteristik des letzteren kann sie somit nicht dienen. Das wird besonders deutlich an den Beobachtungen, welche Schneider[1]) an der Äpfelsäure gemacht hat. Dieselbe ist von Pasteur als linksdrehend bezeichnet worden, indem ihre wässerige Lösung (33 Proz. Säure) diese Eigenschaft zeigte. Indessen ergab sich, dass die Drehungsrichtung ganz von der Konzentration abhängt, sie ist negativ bei verdünnten, positiv bei konzentrierten Lösungen und hat bei 34 Proz. den Wert 0 (vgl. Fig. 39). Ein analoges Verhalten ist von Biot schon 1836 an der Weinsäure vermutet worden, obwohl es an Lösungen nicht unmittelbar beobachtet werden konnte; die Drehungskonstanten entsprachen nämlich einer Formel $-1·18 + 14·315 e$, wo e die Wassermenge auf die Säuremenge Eins bedeutet. Bei geschmolzener Weinsäure konnte in der That negative Drehung nachgewiesen werden.

Die Drehung verläuft bei der Äpfelsäure im übrigen proportional der Wassermenge, entsprechend der Formel $[\alpha] = 5·891 - 0·08959\, q$; die beigefügte Kopie von Schneiders graphischer Darstellung lässt diese Verhältnisse bequem übersehen.

Die gleiche Eigentümlichkeit findet sich bei den Salzen der Äpfelsäure wieder, deren spezifisches Drehvermögen in seiner Abhängigkeit vom Wassergehalt der Lösung gleichfalls auf der Tafel verzeichnet ist. Zur Untersuchung gelangten die neutralen und sauren Salze von K, Na, Li, NH_4 und das neutrale Barytsalz, deren Kurven in leichtverständlicher Weise bezeichnet sind; die ausgezogenen Anteile sind direkt beobachtet, die gestrichelten extrapoliert.

---

[1]) L. A. 207, 257. 1881.

6. **Optische Symmetrie.** Es giebt einige Stoffe, welche in zwei optisch aktiven Formen vorkommen, von denen die eine ebenso stark rechts dreht, wie die andere links. Die chemischen und physikalischen Eigen-

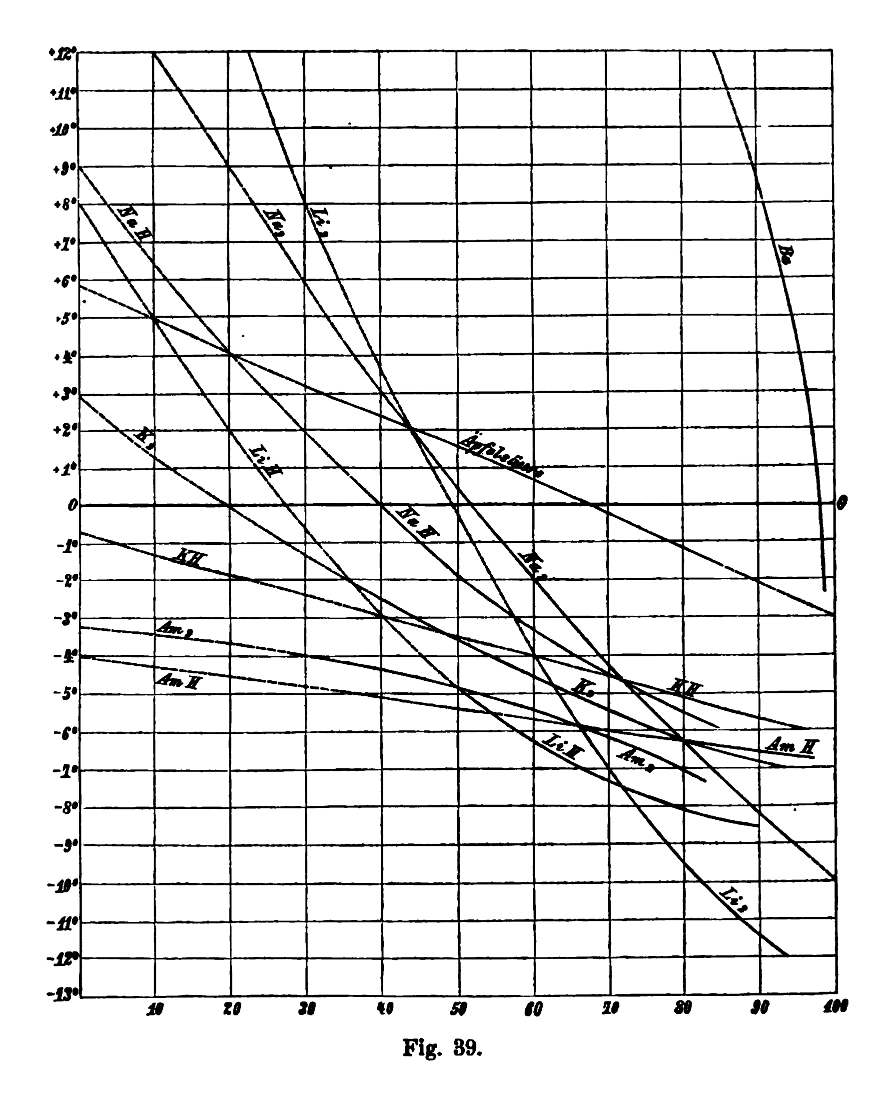


Fig. 39.

schaften derartiger Stoffe pflegen ausserdem auf das vollständigste übereinzustimmen. Unter einander vereinigen sich diese entgegengesetzten Modifikationen zu optisch inaktiven Stoffen, deren Eigenschaften von denen der aktiven charakteristisch verschieden sind und die sich wieder in die aktiven Komponenten spalten lassen.

Diese Thatsachen sind von Pasteur an den verschiedenen Modifikationen der Weinsäure entdeckt worden.[1]) Derselbe hat speziell festgestellt, dass die optische Symmetrie eine vollkommene ist, indem alle Eigentümlichkeiten der Drehung bei Lösungen und Gemengen beispielsweise sowohl bei der rechtsdrehenden (gewöhnlichen) wie bei der linksdrehenden Weinsäure auftreten und nur im Zeichen des Winkels entgegengesetzt sind. Die Verbindung beider Säuren, die Traubensäure, ist vollkommen inaktiv, lässt sich aber durch verschiedene Hülfsmittel in rechte und linke Säure zerlegen. Ausser diesen drei Stoffen giebt es noch eine vierte inaktive Weinsäure von anderen Eigenschaften als die Traubensäure, dieselbe lässt sich jedoch, wie Jungfleisch[2]) gezeigt hat, vollständig in Traubensäure und somit auch in die aktiven Weinsäuren überführen. Ebenso lässt sich aktive Weinsäure in Traubensäure und inaktive Weinsäure durch Erhitzen verwandeln, so dass man ganz allgemein jede Modifikation der Weinsäure in jede andere überführen kann.

Die Zahl der Stoffe von optischer Symmetrie ist noch nicht sehr gross. Ausser den Weinsäuren kennt man nur noch einige andere Säuren, Mandelsäure und Äpfelsäure, welche in entgegengesetzten Modifikationen hergestellt sind, und bei diesen ist ein genaueres Studium ihrer Eigenschaften noch nicht vollständig ausgeführt worden. Doch ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass sich ganz analoge Verhältnisse bei ihnen finden werden.

7. **Beziehung des Drehvermögens zur chemischen Konstitution.** Oben wurde schon erwähnt, dass die von der Krystallform unabhängige optische Aktivität bisher ausschliesslich an Kohlenstoffverbindungen beobachtet worden ist, und zwar fast nur an solchen, welche durch die Lebensthätigkeit pflanzlicher oder tierischer Organismen erzeugt worden sind. Die geringste Anzahl von Kohlenstoffatomen in einem optisch aktiven Körper ist d r e i; die im Muskelfleisch vorkommende Milchsäure[3]) $CH_3.CH(OH).COOH$ ist die einfachste Verbindung, welche im flüssigen Zustande die Polarisationsebene dreht.

Über die Ursache dieser Eigenschaft haben Hoppe-Seyler und Mulder die Vermutung ausgesprochen, dass sie an die Existenz bestimmter aktiver Gruppen in der Molekel gebunden und nicht von dem ganzen Komplex bedingt sei; es ist dies aus der Thatsache gefolgert worden, dass

---

[1]) A. ch. ph. 28, 56. 1850.

[2]) C. rend. 75, 439 u. 1739. 1872.

[3]) Dazu kommt das neuerdings von Le Bel hergestellte Propylenglykol und das demselben entsprechende Oxyd.

optisch aktive Stoffe sich in Derivate überführen lassen, welche die gleiche Eigenschaft zeigen; so geben die aktiven Alkaloide und ebenso die aktiven Säuren Salze, letztere auch Ester, Amide u. s. w., in denen die Aktivität erhalten bleibt; welche Gruppierungsweise aber das Auftreten derselben bedingt, ist erst von Le Bel[1]) und ziemlich gleichzeitig von van't Hoff[2]) festzustellen versucht worden. Beide Autoren schrieben die Ursache dem Vorhandensein eines Kohlenstoffatoms in der Molekel zu, welches mit vier verschiedenen Atomen oder Radikalen verbunden ist. Ein Beispiel dafür bietet die eben erwähnte Fleischmilchsäure, welcher die in der obigen Formel veranschaulichte Konstitution zugeschrieben wird; um die vier verschiedenen Radikale, welche mit einem der Kohlenstoffatome verbunden sind, besser hervortreten zu lassen, soll die Formel nochmals in anderer Anordnung vorgeführt werden

$$C \begin{matrix} CH_3 \\ H \\ OH \\ COOH. \end{matrix}$$

Während Le Bel der „asymmetrischen“ Beschaffenheit eines derartigen Komplexes die Ursache der optischen Aktivität zuschrieb, suchte van't Hoff auf Grundlage einer im übrigen ziemlich diskutablen Hypothese über die Form der Kohlenstoffatome und die räumliche Anordnung der Valenzen an denselben eine geometrische Anschauung für dieselbe zu gewinnen. Van't Hoff denkt sich die vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs räumlich gesondert, und, da Verschiedenheiten unter ihnen mit Sicherheit bisher nicht nachgewiesen sind, so angeordnet, dass sie die Ecken eines regulären Tetraeders bilden. Diese Stellung, und ausserdem die an den vier Ecken eines Quadrates sind die einzigen Formen, in welchen vier Punkte die Bedingung erfüllen, dass in bezug auf jeden von ihnen die anderen gleich gestellt sind, und zwar haben im ersten Falle je drei Punkte in bezug auf den vierten gleiche, im zweiten Falle je zwei gleiche und der dritte eine abweichende Stellung. Sind zwei, drei oder alle vier Ecken des Tetraeders unter einander gleichartig beschaffen, so lassen sich zwei derartige Tetraeder immer zur vollständigen Deckung bringen, nicht aber mehr, wenn alle Ecken verschiedenartig sind. Alsdann sind zwei verschiedene Anordnungen möglich, die nicht überdeckbar sind, sondern zu einander im Verhältnis von Gegenstand und Spiegelbild oder von rechter zu linker Hand stehen; es sind die enantiomorphen Formen der Krystallographie. Die meisten Krystalle, welche Zirkularpolarisation zeigen, besitzen derartig enantiomorphe Beschaffenheit; nach der Hypothese von van't Hoff ist die gleiche optische Wirkung in Flüssig-

[1]) Bull. soc. chim. (2) 22, 337. 1874. [2]) ib. 23, 295. 1875.

keiten durch eine analoge Ursache, die aber nicht im Bau des Krystalls, sondern in dem der Molekel begründet ist, hervorgerufen.

Eine notwendige Konsequenz der eben entwickelten Hypothese ist die, dass jeder optisch aktive Stoff in zwei Modifikationen auftreten muss, die im übrigen gleich beschaffen sind, nur dass der eine ebenso stark rechts dreht, wie der andere links. Der Unterschied von optisch rechts und links drehenden Stoffen wäre also nur ein zufälliger, durch das Vorkommen der einen oder anderen Modifikation bedingter, aber nicht von der Natur des Stoffes abhängig. Zu Gunsten der Hypothese spricht, dass allerdings einige Stoffe bekannt sind, welche in solchen entgegengesetzt drehenden Modifikationen vorkommen, deren Eigenschaften, bis auf die optischen, vollkommen gleich sind und die sich in gleichen Anteilen zu vollkommen inaktiven Verbindungen vereinigen. Durch letzteres wird die absolute Symmetrie der optischen Eigenschaften bewiesen. Es sind namentlich die oben besprochenen, von Pasteur so gut untersuchten Formen der Weinsäure und ihre Verbindung, die Traubensäure, welche diesen Forderungen entsprechen.

Prüft man die Hypothese an den Stoffen, welche optisch aktiv sind, so findet man unter denen, deren Konstitution bekannt ist, allerdings keinen einzigen,[1]) an welchem nicht ein „asymmetrisches" Kohlenstoffatom anwesend wäre.[2]) Umgekehrt giebt es aber zahlreiche Stoffe, in welchen solche Kohlenstoffatome enthalten sind und die dennoch kein Drehungsvermögen zeigen. Nach der entwickelten Hypothese macht die Erklärung dieser Thatsache keine Schwierigkeit; im allgemeinen kann man annehmen, dass bei jeder Reaktion, die zu einem derartigen Stoff führt, gleich viel „rechte" und „linke Molekeln" entstehen, deren optische Wirkungen sich aufheben; wegen der grossen Ähnlichkeit der Eigenschaften der beiden Komponenten ist aber eine Trennung derselben schwer oder garnicht ausführbar.

Sind in einer Molekel mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, so können sich die Wirkungen derselben je nach Umständen addieren, oder auch teilweise oder ganz aufheben. Bei solchen sind unter Umständen inaktive Formen denkbar, welche sich nicht in aktive spalten

---

[1]) Berthelot behauptet (A. ch. ph. (5) 9, 53. 1877) allerdings, dass das Styrol $C_6H_5 \cdot CH : CH_2$ optisch aktiv sei, obwohl es keinen asymmetrischen Kohlenstoff enthält, ebenso das aus demselben durch Polymerisation entstehende Metastyrol (C. rend. 85, 1191. 1877); indessen hat Krakau (B. B. 1878, 1259) es wahrscheinlich gemacht, dass es sich hier um Gemenge handelt, wobei freilich unentschieden bleibt, ob dem Styrol Drehvermögen zukommt oder nicht.

[2]) Landolt, opt. Drehungsvermögen p. 23.



lassen, da die Kompensation innerhalb der Molekel erfolgt ist. Ferner sind ausser den rechten und linken ganz symmetrischen Formen noch andere mit anderer Drehung möglich. Eine Prüfung der Hypothese nach dieser Richtung ist noch nicht erfolgt, da die Beschaffung der verschiedenen Modifikationen noch nicht in unserer Gewalt steht.

Bei Landolt[1]) findet sich das ausführliche Belegmaterial, welches den Satz von Le Bel und van't Hoff, dass kein optisch aktiver Stoff ohne „asymmetrisches" Kohlenstoffatom vorkommt, auf das beste bestätigt. Der Zusammenhang beider Eigenschaften ist unzweifelhaft vorhanden und als wirklicher Fortschritt der Wissenschaft anzusehen. Die hypothetische Anschauung van't Hoffs ist jedoch daran nicht gebunden; so lange wir über das Wesen der chemischen Verwandtschaft und die Ursache der Mehrwertigkeit vieler Elementaratome so unvollkommene Kenntnis haben, wie gegenwärtig, sind derartige spezielle und zur Zeit nicht kontrolierbare Hypothesen kaum mehr als Gedächtnishülfsmittel. Wir wissen noch nichts darüber, ob es wahrscheinlicher ist, die „Valenzen" lokalisiert anzusehen, oder als allseitig wirkende Kraftanteile; eine Hypothese darüber, wie sie lokalisiert sind, ist daher weder zu bestätigen, noch zu widerlegen, und somit verfrüht. Als unwissenschaftlich ist sie jedoch nicht zu bezeichnen.

8. **Isolierung und künstliche Herstellung optisch aktiver Stoffe.** Die Hülfsmittel um solche Stoffe, die aus gleichen Anteilen entgegengesetzt drehender Komponenten bestehen, in die aktiven Komponenten zu spalten, sind sämtlich von Pasteur aufgefunden worden. Letzterer hat[2]) gezeigt, wie die Traubensäure in Rechts- und Linksweinsäure gespalten werden kann: erstens durch Krystallisation gewisser Salze (der Natronammoniakverbindung), wobei zwar beide Modifikationen sich gleichzeitig ausscheiden, aber in getrennten Krystallen, die nach ihren hemiedrischen Flächen erkannt und ausgesucht werden können. Nach Gernez[3]) gelangt man bequemer zum Ziel, wenn man die Lösung übersättigt, und einen Krystall des gewünschten Salzes hineinwirft; es krystallisiert dann nur das gleichartige Salz, während das andere in Lösung bleibt.

Die zweite Methode ist die, den fraglichen Körper mit einem anderen zu verbinden, welcher gleichfalls optische Aktivität besitzt. Es entstehen dann nicht Produkte, die in allen anderen Eigenschaften übereinstimmen, wie bei der Verbindung mit inaktiven Stoffen, sondern die Komponenten haben verschiedene Löslichkeit, Krystallform u. s. w. und lassen sich nach den gewöhnlichen Methoden trennen. Pasteur hat so die Wein-

---

[1]) l. cit. p. 25 ff.

[2]) A. ch. ph. (3) 24; 28, 38. 1848. C. rend. 37, 162. 1853; ib. 46, 615. 1858.

[3]) C. rend. 63, 843. 1867.



säuren durch Verbindung mit aktiven Alkaloiden, Cinchonicin und Chinicin getrennt.

Drittens wird durch Einwirkung von Organismen bei der Gährung, der Vegetation von Schimmelpilzen u. s. w. häufig nur die eine Komponente zerstört, während die andere nachbleibt. So hat Pasteur mit Hülfe eines in Lösungen des Ammoniaksalzes der gewöhnlichen Weinsäure gezüchteten Organismus eine Lösung von traubensaurem Ammoniak in linksweinsaures verwandelt, indem nur die Rechtsweinsäure angegriffen wurde. Diese letzte Methode hat sich am zweckmässigsten in zahlreichen Fällen erwiesen; sie gestattet indess nur eine von beiden Komponenten zu erhalten. Dabei scheint es die Regel zu sein, dass die Organismen gerade diejenige Form zerstören, welche in der Natur vorzukommen pflegt.

Die schon mehrfach betonte Beschränkung aktiver Stoffe auf das Vorkommen in Organismen hat früher die Meinung erzeugt, dass damit ein charakteristischer Unterschied zwischen „künstlichen“ und „natürlichen“ Produkten gegeben sei, namentlich Pasteur vertritt noch gegenwärtig diese Meinung. Indessen hat Jungfleisch [1]) aus Äthylen Bernsteinsäure [2]) und aus letzterer Traubensäure synthetisch oder „künstlich“ gewonnen, welche ebenso wie die „natürliche“ Traubensäure durch Krystallisation des Natron-Ammoniaksalzes in rechte und linke Weinsäure sich zerlegen liess. Pasteur [3]) erklärt allerdings, die von ihm betonte Grenze zwischen den Produkten der Natur und des Laboratoriums existiere nach wie vor. Denn er meint, die Umwandlung eines inaktiven Stoffes in einen anderen, gleichfalls inaktiven, den man erst in aktive spalten müsse, sei nicht zu vergleichen mit der direkten Bildung eines aktiven Stoffes. Diese Logik ist nicht einzusehen; irgendwo müssen bei einer derartigen Synthese doch die inaktiven Stoffe aufhören und die aktiven anfangen!

Seit der Aufstellung der Theorie von Le Bel und van't Hoff ist die Herstellung aktiver Stoffe aus inaktiven, künstlich dargestellten wiederholt ausgeführt worden, so erhielt Le Bel aus synthetischen Methylpropylcarbinol durch Einwirkung von Penicillium ein stark linksdrehendes Produkt. [4]) Bremer gewann [5]) aus inaktiver Äpfelsäure, die allerdings aus Traubensäure durch Reduktion mit Jodwasserstoff gewonnen war, rechts-

---

[1]) C. rend. 76, 286. 1875.

[2]) Die Umwandlung der Bernsteinsäure in Weinsteinsäure, welche von Pasteur als ein Gemenge von Traubensäure und inaktiver Weinsäure erkannt wurde, ist schon früher von Perkin und Duppa (1860) ausgeführt worden, doch gingen die Autoren nicht von synthetischer Bernsteinsäure aus.

[3]) C. rend. 81, 128. 1875. [4]) C. rend. 89, 312. 1879. [5]) B. B. 1880, 351.

drehende Äpfelsäure, indem er das Cinchoninsalz herstellte und bei Gegenwart eines Krystalls von linksäpfelsaurem Cinchonin krystallisieren liess; es schied sich dabei merkwürdigerweise nicht das Salz der linken, sondern das der rechten Säure zuerst aus. Die rechtsdrehende Äpfelsäure zeigte genau den gleichen numerischen Wert des Drehvermögens nur im umgekehrten Sinne, wie die natürlich vorkommende linksdrehende. Aus synthetischem Propylenglykol $CH_3CH(OH).CH_2(OH)$ erhielt Le Bel[1]) gleichfalls durch Pilzwucherungen ein stark linksdrehendes Glykol; dasselbe wurde in den bei 35° siedenden Äther $CH_3 \cdot \frac{CH}{CH_2} O$ übergeführt, welcher, wie Le Bel hervorhebt, von allen aktiven Stoffen der mit dem niedersten Siedepunkte ist.

Endlich hat neuerdings Lewkowitsch[2]) künstliche Mandelsäure aus Bittermandelöl durch Penicillium glaucum in rechtsdrehende übergeführt. Später[3]) hat er auf ähnliche Weise, sowie durch Krystallisation der Cinchoninsalze auch die linke Säure erhalten.

9. **Derivate aktiver Stoffe.**[4]) Eine sehr gute Bestätigung des Satzes von Le Bel und van't Hoff ist die Thatsache, dass von den Derivaten optisch aktiver Stoffe diejenigen sich noch aktiv erweisen, welche das „asymmetrische" Kohlenstoffatom enthalten, solche, bei denen keines mehr vorhanden ist, dagegen nicht. Von ersterem Satz zeigen sich zuweilen Ausnahmen, indem die Derivate trotz des asymmetrischen Kohlenstoffatoms keine Wirkung zeigen, so die Monobrombernsteinsäure aus Äpfelsäure, die Brenzweinsäure aus Weinsäure; von dem zweiten Satz existiert keine einzige Ausnahme.

Die meisten optisch aktiven Stoffe lassen sich durch Erhitzen auf höhere Temperatur, entweder für sich oder unter Mitwirkung geeigneter, meist nur in geringer Menge erforderlicher Stoffe, sogenannter Kontaktsubstanzen in Formen überführen, welche inaktiv sind. Meist sind die dabei stattfindenden Änderungen der chemischen Konstitution nicht genau bekannt, indessen scheint hier eine Schwierigkeit für die Theorie von Le Bel und van't Hoff vorhanden zu sein, da solche Erscheinungen auch bei Verbindungen mit einem einzigen asymmetrischen Kohlenstoffatom eintreten, bei welchen eine intramolekulare Kompensation nicht möglich ist. Indessen sind die entsprechenden Beobachtungen nur gelegentlich gemacht (eine Zusammenstellung findet sich bei Landolt l. cit. p. 35) und nicht mit Rücksicht auf die Theorie genau untersucht worden.

---

1) C. rend. 92, 533. 2) B. B. 1882, 1505. 3) B. B. 1883, 1565.
4) Landolt l. cit. p. 33.

10. **Beziehungen zwischen den Zahlenwerten des molekularen Drehvermögens.** Mulder hat 1868[1]) zu zeigen versucht, dass zwischen den Drehvermögen verschiedener organischer Stoffe numerische Beziehungen vorhanden seien; später hat F. W. Krecke[2]) unternommen, in sehr umfassender Weise derartige Relationen an den Werten des molekularen Drehvermögens festzustellen. Er gelangt zu den Sätzen:

I. Wenn ein optisch aktiver Körper mit einem optisch inaktiven eine Verbindung eingeht, oder wenn er durch chemische Agentien modifiziert wird, so bleibt das molekulare Drehvermögen entweder unverändert oder es wird derartig modifiziert, dass das molekulare Drehvermögen des neuen Körpers ein einfaches Multiplum von dem der Muttersubstanz ist.

II. Isomere Körper besitzen molekulare Drehvermögen, welche Multipla einer und derselben Zahl sind.

Auf das Beweismaterial zu den Sätzen will ich nicht eingehen, da es mir nur im Auszuge vorliegt; wahrscheinlich ist jedoch das meiste davon unzuverlässig, da die Drehungskonstanten aus Beobachtungen an Lösungen berechnet worden sind; diese geben aber, wie oben auseinandergesetzt wurde, in den seltensten Fällen genaue Werte. Von Interesse ist dagegen die theoretische Anschauung, welche sich Krecke über die Ursache des Multiplengesetzes macht. Er denkt sich die isomeren Stoffe aus je einer bestimmten Anzahl rechts- und linksdrehender Molekeln zusammengesetzt, deren Wirkungen sich teilweise addieren, teilweise aufheben, dabei jederzeit aber nur solche Werte geben können, welche ganze Multipla einer Konstanten, dem molekularen Drehvermögen einer jene zusammensetzenden Molekel, sind.

Veranlasst scheint diese Theorie zu sein durch die eigentümliche, von Dubrunfaut wie es scheint zuerst beobachtete Erscheinung der Birotation, welche darin besteht, dass frische Lösungen von Milchzucker, Traubenzucker und den Isomeren des letzteren ungefähr doppelt so starkes Drehvermögen zeigen, wie ältere oder erwärmt gewesene Lösungen. Dubrunfaut, Erdmann und Béchamp haben die Thatsache in Beziehung gebracht zu den zweierlei Zuständen, in welchen diese Zuckerarten erscheinen können: in krystallinischer Form haben sie das starke Drehvermögen, in amorpher das geringe.

Auch Landolt[3]) hat ähnliche multiple Beziehungen bei den Salzen der Weinsäure zu erkennen geglaubt, wogegen sich Oudemans[4]) aussprach.

---

[1]) Ztschr. f. Chemie 1868, 58. [2]) Arch. Néerland. 6. 1871 cit. aus J. pr. Ch. (2) 5, 6. 1872. [3]) B. B. 1873, 1073. [4]) ib. 1166.



In der Folge hat Landolt selbst das experimentelle Material beigebracht, auf Grund dessen derartige Bestrebungen vor Ausführung eingehendster Experimentaluntersuchungen als verfrüht angesehen werden müssen.

Neuerdings ist eine der von Krecke aufgestellten sehr ähnliche Theorie von Th. Thomsen [1]) mit grosser Wärme verteidigt worden. Thomsen bezieht seine Rechnungen auf Lösungen von unendlicher Verdünnung. Es ist nicht anzunehmen, dass man auf diese Weise zu vergleichbaren Zahlen gelangt, da diese Drehungskonstante ganz von der Natur des Lösungsmittels abhängig ist. Landolt hat wiederholt auf das Ungenügende der Betrachtungsweise von Th. Thomsen aufmerksam gemacht und gezeigt, dass sich ähnliche „Regelmässigkeiten“ an jedem beliebigen Zahlenmaterial erhalten lassen. [2]) Wenn der Betrachtungsweise von Thomsen wirkliche Gesetze zu Grunde liegen, so muss doch gesagt werden, dass dieselben an dem vorhandenen Material noch nicht verifiziert werden können; die Ursache davon ist der theoretisch noch ganz unfassbare Einfluss des Lösungsmittels und Verdünnungsgrades. Nur an solchem Beobachtungsmaterial, wie etwa das von Landolt über Kampher und das von verschiedenen Autoren über Rohrzucker ermittelte könnten Gesetze gesucht werden; derartig genau untersuchte und dabei chemisch gut gekannte Stoffe giebt es aber, die Flüssigkeiten eingerechnet, noch kein Dutzend.

Von Flavitzki [3]) ist dargelegt worden, wie der erste von Kreckes Sätzen, dass die Derivate eines aktiven Stoffes molekulare Drehungskonstanten zeigen, die zu der der Muttersubstanz in ganzzahligen Verhältnissen stehen, auch an optisch nicht homogenem Material geprüft werden kann, freilich unter der Voraussetzung, dass durch die Mischung das Drehvermögen nicht geändert wird. Es ist nämlich häufig sehr schwierig, die optisch aktiven Gemenganteile zu isolieren; namentlich giebt es kein Zeichen, an welchem erkannt werden kann, dass ein aktiver Stoff von jeder Spur eines inaktiven befreit ist. Am einfachsten ist der Fall, wenn es sich um Gemenge von isomeren Verbindungen handelt, von denen der eine aktiv ist. Das an einem solchen beobachtete Drehvermögen beträgt dann unter obiger Voraussetzung ebenso viel Prozente des wahren, als Prozente des optisch aktiven Stoffes im Gemenge enthalten sind. Verwandelt man die gesamte Menge in eine andere Verbindung von anderem Drehvermögen, so beobachtet man wieder denselben Bruchteil des wahren Drehvermögens und die beiden beobachteten Grössen stehen unter einander in demselben Verhältnis, wie die wahren.

---

[1]) B. B. 1880, 2168, 2264, 2269; 1881, 29; 134; 203; 807; 1647.
[2]) B. B. 1881, 296; 1048. [3]) B. B. 1882, 5.

Die praktische Ausführung dieser Idee stösst auf erhebliche Schwierigkeiten, da es keineswegs immer gelingt, die Überführung in andere Verbindungen quantitativ durchzuführen. Bei teilweisen Umwandlungen ist aber das Resultat ganz zweifelhaft, da von den vorhandenen Isomeren eine meist leichter angegriffen wird als die andere. Ferner ist die Voraussetzung, dass die Drehung des aktiven Teils durch die andere Substanz nicht beeinflusst wird, nur nach eingehender Prüfung des besonderen Falles zulässig, die allerdings nach der angegebenen Methode ausgeführt werden kann, indem man mit Gemengen von verschiedenem Gehalt arbeitet; findet sie sich nicht bestätigt, so versagt das Verfahren den Dienst.

11. **Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene.** Faraday hat 1846 die Entdeckung gemacht, dass den meisten durchsichtigen Stoffen die Fähigkeit, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, vorübergehend erteilt werden kann.[1]) Es bedarf dazu der Einwirkung eines Magnets oder eines elektrischen Stromes, der in Windungen so um den Körper geleitet wird, dass deren Ebene senkrecht auf der Richtung des Lichtstrahls steht. Die Drehung erfolgt meist in demselben Sinne, in welchem der positive Strom die Windungen durchläuft; sie ist proportional der Stromstärke resp. der Intensität des Magnetismus, proportional der Länge der durchstrahlten und dem Einfluss ausgesetzten Schicht und im übrigen von der Natur des Stoffes abhängig.

Die Entdeckung, welche grosses Aufsehen erregte, ist von verschiedenen Physikern verifiziert worden, und man hat die schon von Faraday aufgestellten Gesetze wiederholt bestätigt. Verdet[2]) fügte die Thatsache hinzu, dass es negative Stoffe auch hier giebt, indem er an Eisenchlorür- und -chloridlösungen eine Drehung im entgegengesetzten Sinne als gewöhnlich beobachtete. Von stöchiometrischem Interesse sind unter diesen Arbeiten zunächst nur die Befunde von A. de la Rive,[3]) dass in Gemengen die Drehung zuweilen proportional den Gemenganteilen und deren Drehungskonstanten sich erweist (Alkohol und Wasser), während in anderen Fällen (Schwefelsäure und Wasser) sich konstante Unterschiede zwischen Rechnung und Beobachtung zeigen. Es wird dadurch der von Verdet früher aufgestellte Satz, dass die elektromagnetische Drehung einer Lösung gleich der Summe der Drehungen von Lösungsmittel und Gelöstem sei, erheblich eingeschränkt.

---

[1]) Pogg. 68, 105. 1846 aus Phil. trans. 1846, I.
[2]) Pogg. 100, 172 aus A. ch. ph. (3) 52, 129. 1858.
[3]) A. ch. ph. (4) 15, 57 und ib. 22, 5. 1871.

Auch einige isomere Verbindungen untersuchte de la Rive und fand teilweise Übereinstimmung, teilweise aber auch bestimmte Unterschiede der elektromagnetischen Drehung; er glaubt, dass die Drehung gleichzeitig mit dem Siedepunkte wachse.

Die Temperatur beeinflusst die magnetische Drehung gleichfalls, und zwar nimmt diese mit steigender Temperatur schneller ab, als der Verminderung der Dichte entspricht.

Im Jahre 1877 wurde von H. Becquerel[1]) eine sehr ausführliche Arbeit veröffentlicht, welche die Drehungskonstanten einer grossen Anzahl von Stoffen bringt; indessen ist das Augenmerk wesentlich auf eine Relation zwischen der Drehung und den übrigen physikalischen Eigenschaften, speziell dem Brechungskoeffizienten gerichtet. Es wird festgestellt, dass zwischen dem Brechungskoeffizienten n und der elektromagnetischen Drehung R die Beziehung besteht, dass der Ausdruck $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$ nahezu konstant ist, wenigstens wenn Körper von nahestehenden Eigenschaften verglichen werden. Wenn als Einheit für R das Drehvermögen des Schwefelkohlenstoffs angenommen wird, so hat der erwähnte Ausdruck für die sauerstoffreichen Säuren (HNO_3, H_2SO_4) den Wert 0·11, für organische Verbindungen 0·16, für Schwefelverbindungen 0·188, Phosphorverbindungen 0·22 u. s. w.

Das magnetische Drehvermögen der Salzlösungen ändert sich mit der gelösten Salzmenge nahezu proportional; berechnet man jedoch die Konstante für das gelöste Salz, so findet man sie höher, als die Salze sie im festen Zustande zeigen, so 1·57 für NaCl in Lösung, 1·21 für festes Salz.

Unter den Stoffen, welche Becquerel untersucht hat, finden sich einige, welche einen Vergleich unter stöchiometrischen Gesichtspunkten gestatten. Die Konstanten der Alkohole ($CS_2 = 1$) wachsen mit dem Atomgewicht: Methylalkohol 0·253, Propylalk. 0·279, Butylalk. 0·294, Amylalk. 0·311. In der Reihe Benzol 0·636, Toluol 0·575, Xylol 0·525 findet dagegen Abnahme statt. Allgemeines lässt sich wegen Mangels an ausgedehnterem Beobachtungsmaterial nicht schliessen.

Ebenso finden sich in einer neuerdings veröffentlichten Arbeit von Perkin[2]) nur erst Andeutungen stöchiometrischer Regelmässigkeiten.

[1]) A. ch. ph. (4) 22, 5. 1877. [2]) B. B. 15, 1363. 1882.

Siebentes Kapitel. Kapillarität.

1. **Die Kapillarerscheinungen.** Das den hydrostatischen Gesetzen widersprechende Verhalten der Flüssigkeiten in engen Räumen, welches wir unter dem Namen der Kapillarerscheinungen zusammenfassen, ist schon im sechszehnten Jahrhundert Gegenstand der Beobachtung gewesen. Das Gesetz, dass der Höhenunterschied eines freien und eines kapillaren Niveaus dem Durchmesser der Kapillarröhre umgekehrt proportional sei, ist von Jurin gefunden worden, nachdem schon Hawksbee gezeigt hatte, dass die Dicke der Röhrenwand die Erscheinung nicht beeinflusse.

Auch die Versuche zur theoretischen Erscheinung der Kapillarphänomene liessen nicht lange auf sich warten. Der erste Versuch von Clairaut (1743) schlug fehl. Segner (1751) kam der Lösung schon nahe, indem er als Ursache die Kohäsion der Flüssigkeiten ansah und den Einfluss der Krümmung der Oberfläche, wenn auch nicht ganz richtig, erkannte. Die endgültige Theorie der Kapillarerscheinungen gab erst Th. Young (1804) durch die Zurückführung aller einzelnen Phänomene auf die Oberflächenspannung. Indem er nämlich erkannte, dass die Oberfläche jeder Flüssigkeit sich in einem Zustande der Spannung befindet, welche die Ausdehnung der Oberfläche auf ein Minimum zu bringen bestrebt ist, zeigte er, wie aus dem Konflikt zwischen der Oberflächenspannung und den übrigen auf die Flüssigkeit einwirkenden Kräften sich die Formen der Oberflächen und ihre Niveauunterschiede ableiten lassen und stellte den richtigen Ausdruck für den Einfluss der Krümmung auf die resultierenden Druckgrössen auf.

Damit war die Theorie der Kapillarwirkungen in der Hauptsache abgeschlossen. Die Bemühungen von Laplace, durch die Annahme von Molekularkräften, welche nur in unmessbar geringer Entfernung wirken, die fraglichen Erscheinungen abzuleiten, sind nicht ohne Widerspruch geblieben und haben zu einer Erkenntnis der Natur dieser Kräfte nicht geführt. Von grösserer Bedeutung war dagegen die Einführung des Randwinkels durch Gauss, durch welche die bisher festgehaltene Annahme, dass die kapillaren Oberflächen asymptotisch in die festen Wandflächen übergehn, fallengelassen wurde. Die weitere Entwicklung dieses Gebietes ist von ausschliesslich mathematischem Interesse und hat hier keinen Platz zu finden.

2. **Theorie der Oberflächenspannung.** Das Vorhandensein einer Schicht an der Oberfläche jeder Flüssigkeit, deren Eigenschaften von denen der übrigen Flüssigkeit wesentlich verschieden sind, ist seit Young

vielfach, namentlich durch die lange fortgesetzten Arbeiten von Plateau [1]) ausser Zweifel gesetzt worden. Die Oberflächenschicht befindet sich in einem Zustande der Spannung, vermöge deren sie sich zu verkleinern strebt; die Grösse dieser Spannung ist von der Natur der Flüssigkeit und ihrer Temperatur abhängig, unabhängig dagegen von der Ausdehnung der Oberfläche und ihrer Form, also in jedem Punkte derselben gleich gross. Wir führen als Konstante der Oberflächenspannung γ die Kraft ein, welche auf eine Linie von der Längeneinheit (1 cm) von Seiten der Oberfläche ausgeübt wird; die Herstellung einer Oberfläche von bestimmter Grösse wird dann einer Arbeit äquivalent sein, welche gleich dem Produkt der Oberfläche in die Intensität der Spannung γ ist. [2])

Auf Grundlage dieser Thatsachen und Definitionen lassen sich die Bedingungsgleichungen für die Form einer Flüssigkeitsoberfläche, wie sie sich unter dem Einfluss der Oberflächenspannung und irgend welcher Kräfte, insbesondere der Schwere gestaltet, entwickeln. Indessen ist praktisch die Beobachtung stets an die Einführung starrer Wände gebunden, für deren Einwirkung auf die Flüssigkeit zwei Fälle zu unterscheiden sind: sie werden entweder von der Flüssigkeit benetzt, oder nicht. Im ersten Falle, der uns vorwiegend interessiert, kann man die starre Wand betrachten, als bestände sie aus demselben Stoff, wie die Flüssigkeit selbst, und die Erscheinungen werden besonders einfach.

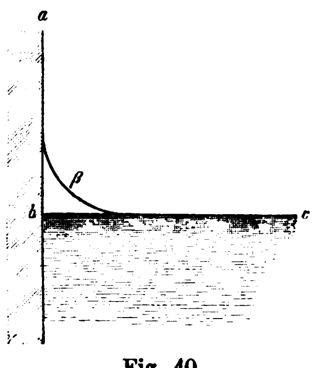


Fig. 40.

Denken wir uns in einer Flüssigkeit (Fig. 40) eine vertikale Wand von der erwähnten Beschaffenheit, so wird sich die gesamte Oberfläche abc zu verkleinern streben und eine Gestalt aβc annehmen. Dabei wird eine bestimmte Flüssigkeitsmenge gehoben; das Gleichgewicht wird bestehen, wenn das gehobene Gewicht P der Oberflächenspannung gleich geworden ist. Ziehen wir eine Grenzlinie von der Länge l in Betracht, so ist $P = \gamma l$ und $\gamma = \frac{P}{l}$, woraus sich die Intensität der Oberflächenspannung berechnen lässt.

Hat die Wand die Form einer Röhre von kreisförmigem Querschnitt mit dem Radius r, so ist die Länge der Berührungslinie $l = 2\pi r$ und da-

---

[1]) Pogg. 55 bis 141. 1842 bis 1870.

[2]) Maxwell, Theorie d. Wärme. Braunschw. 1878.

her das gehobene Gewicht $P = 2\pi r\gamma$. Drücken wir dasselbe durch das Produkt von Volum und spezifischem Gewicht s aus, so haben wir $P = \pi r^2 hs$, wo πr^2 der Querschnitt der Röhre und h die Höhe, zu welcher die Flüssigkeit ansteigt, ist. Daraus folgt $\pi r^2 hs = 2\pi r\gamma$ oder $h = \frac{2\gamma}{rs}$, d. h. die Steighöhe h ist umgekehrt proportional dem Röhrenradius, wie schon Jurin gefunden hatte. Aus der Steighöhe lässt sich die Oberflächenspannung oder Kapillaritätskonstante γ bestimmen, indem sich $\gamma = \frac{1}{2} hrs$ ergiebt.

3. **Die kapillare Oberfläche.** Bisher ist auf die Form der Oberfläche keine Rücksicht genommen worden. Diese lässt sich auf Grundlage derselben Annahmen bestimmen, soweit nicht mathematische Schwierigkeiten die vollständige Lösung der Aufgabe verhindern. Für uns genügt zunächst die Überlegung, dass die in der Oberfläche liegenden Spannungskräfte nur dann eine Resultierende geben können, wenn die Oberfläche gekrümmt ist, und dass die Resultierende stets nach der Konkavität der Krümmung gerichtet ist; auch wird sie um so grösser geraten, je stärker die Krümmung ist. Zur Ermittelung des allgemeinen Ausdrucks macht man am besten von dem mechanischen Prinzip der virtuellen Arbeit Gebrauch,[1] nach welchem das Gleichgewicht dadurch bestimmt ist, dass bei einer unendlich kleinen Verschiebung des Systems die Summe der dabei geleisteten und verbrauchten Arbeiten gleich Null sein muss. Um aus diesem Prinzip den Druck der gekrümmten Oberfläche abzuleiten, betrachten wir ein kleines Stück derselben, das wir erhalten, wenn wir nach zwei senkrechten Richtungen je zwei unbegrenzt nahe Normalebenen durchlegen. Dieselben werden sich in den Entfernungen der entsprechenden Krümmungsradien ϱ und ϱ' schneiden und in der Fläche ein Rechteck mit den unbegrenzt kleinen Seiten a und b bilden. Denken wir uns nun, dass die Oberfläche sich um ein Geringes zusammenzieht, so verkürzen sich beide Normalen um das Stück Δ und die Seiten a und b nehmen in demselben Verhältnis ab wie die Normalen, d. h. $a : a - da = \varrho : \varrho - \Delta$ und $b : b - db = \varrho' : \varrho' - \Delta$. Die beiden Oberflächen ω und $\omega - d\omega$ stehen in dem Verhältnis $(a - da)(b - db) : ab$, welches gleich $\varrho\varrho'\left(1 - \Delta\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'}\right) + \frac{\Delta^2}{\varrho\varrho'}\right) : \varrho\varrho'$ ist. Wenn man das Unendlichkleine zweiter Ordnung $\frac{\Delta^2}{\varrho\varrho'}$ vernachlässigt, so folgt die verhältnismässige Abnahme der Oberfläche $\frac{d\omega}{\omega} = -\Delta\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'}\right)$ und $d\omega = -\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'}\right)\omega\Delta$.

[1] Mousson, Pogg. 142, 405. 1871.

Proportional der Verminderung der Oberfläche ist nur die dabei gewonnene Arbeit dl zu setzen; nennen wir γ die Oberflächenspannung, d. h. die Arbeit, welche zur Erzeugung der Einheit der Oberfläche erforderlich ist, so ist zu setzen

$$dl = \gamma d\omega = -\gamma\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'}\right)\omega\Delta.$$

Die äquivalente Arbeit der Schwere ist die Versetzung des Flüssigkeitselements zwischen den beiden Oberflächen in das Niveau des ebenbegrenzten Anteils oder umgekehrt, je nachdem die fragliche Oberflächenänderung eine Verkleinerung oder Vergrösserung des entsprechenden Volums bewirkt hat. Ist y die Höhe des Flüssigkeitsteilchens über dem Niveau und s das spezifische Gewicht, so ist das Gewicht desselben gleich dem Produkt des Volums $\omega\Delta$ mit dem spezifischen Gewicht s, und die Arbeit daher $dl = y \cdot \omega\Delta \cdot s$. Durch Gleichsetzung mit der Arbeit der Oberflächenkräfte folgt schliesslich

$$\left\{sy + \gamma\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'}\right)\right\}\omega\Delta = 0.$$

Ähnliche Gleichungen gelten für jedes andere Element der Oberfläche, wobei noch zu bemerken ist, dass ganz allgemein in jedem Punkte einer beliebigen krummen Oberfläche die Summe $\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'}$ je zweier reziproker Krümmungsradien, deren Ebenen senkrecht zu einander sind, konstant ist.

Da nun $\omega\Delta$ nicht Null werden kann, so muss $sy + \gamma\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'}\right) = 0$ oder $sy = -\gamma\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'}\right)$ sein. Die Gleichung besagt, dass der Druck einer krummen Fläche infolge der Oberflächenspannung einem hydrostatischen Druck sy gleich ist, und dass derselbe in dem Masse zunimmt, als die Krümmungsradien kleiner werden. Im Falle einer ebenen Begrenzung wird $\varrho = \varrho' = \infty$ und der kapillare Druck, wie natürlich, gleich Null.

Neben der oben definierten Konstante γ, der Oberflächenspannung, ist häufig noch eine andere im Gebrauch, die sich am einfachsten als Steighöhe in einer Röhre vom Radius Eins definieren lässt. Diese Konstante ist von Quincke „spezifische Kohäsion" genannt worden und steht mit der Oberflächenspannung γ in der aus der oben gegebenen Formel $h = \frac{2\gamma}{rs}$ folgenden Beziehung (indem $r = 1$ wird) $a^2 = \frac{2\gamma}{s}$. Wir haben keinen Grund, diese abgeleitete Grösse an Stelle der wirklichen Oberflächenspannung γ zu benutzen.

Ferner existiert ausser der in der Oberfläche liegenden Kraft noch eine zweite, welche normal zur Oberfläche wirkt. Über dieselbe ist in-

dessen nicht viel mehr bekannt, als dass sie sehr gross ist. Auf die Kapillarerscheinungen hat sie keinen Einfluss.

4. **Bestimmung der Kapillaritätskonstanten.** Die experimentellen Methoden zur Bestimmung der Kapillaritätskonstanten zerfallen in 2 Gruppen, solche mit vertikaler und solche mit horizontaler Anordnung der festen Wand. Erstere können mit Platten oder Röhren ausgeführt werden; man beobachtet die Steighöhe an einer einfachen Wand oder zwischen Doppelplatten von bekannter Entfernung, am häufigsten aber in Röhren von kreisförmigem Querschnitt. Die speziellen Anordnungen sind etwas verschieden. Gay-Lussac befestigt die Kapillarröhre im Deckel eines weiten Gefässes, welches die fragliche Flüssigkeit enthält und liest die Höhe mittelst des Kathetometers ab. Da die Einstellung auf das Flüssigkeitsniveau im weiteren Gefässe Schwierigkeiten macht, so senkt er eine Schraube von bekannter Länge durch den Deckel, bis ihre Spitze eben die Flüssigkeit berührt; mit dem Kathetometer ist dann nur noch die Höhendifferenz des Flüssigkeitsmeniskus in der Kapillarröhre und der oberen Schraubenspitze zu bestimmen. Der Apparat arbeitet genau, lässt sich aber nur für die Temperatur der Umgebung benutzen. Um bei beliebigen Temperaturen arbeiten zu können, umgiebt Wolff die Kapillare mit einem Mantelrohr, durch welches Wasser strömt, das man vorher auf die gewünschte Temperatur gebracht hat.

Eine andere Form der Gay-Lussacschen Vorrichtung rührt von Quincke[1]) her. Da die Reinigung einmal benutzter Röhren erhebliche Schwierigkeiten bietet, befestigt er frisch vor der Lampe gezogene Kapillaren mit zwei Gummiringen auf einem in Millimeter geteilten Glasstreifen und taucht diese Vorrichtung bis zu einer bestimmten Stelle in die Flüssigkeit ein, nachdem die Kapillare am oberen Ende zugeschmolzen wurde. Bricht man letzteres ab, so steigt die Flüssigkeit auf und kann abgelesen werden. Da stets ein neues Rohr benutzt wird, so muss jedesmal der Radius bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird die Kapillare an der Stelle, an welcher der Meniskus stand, durchschnitten, und man bestimmt das Lumen auf der Teilmaschine oder an einem Mikroskop mit Okularmikrometer. Die Methode eignet sich gleichfalls nur für Zimmertemperatur. Um den Gebrauch der mühsam zu beschaffenden vollkommen cylindrischen Röhren und gleichzeitig die jedesmalige Messung der Röhrenweite entbehrlich zu machen, hat Magnus[2]) vorgeschlagen, die benutzten Röhren jedesmal so tief einzutauchen, dass der Meniskus an einer bestimmten, mit einer Marke versehenen Stelle steht.

---

[1]) Pog. 139, 8. 1870. [2]) Pogg. 134, 440. 1868.

Für alle diese Vorrichtungen gilt dieselbe Formel $hs = \frac{2\gamma}{r}$ oder $\gamma = \frac{1}{2} hsr$, wenn man das Gewicht des Meniskus nicht berücksichtigt. Will man letzteres thun, so kann man bei engen Röhren den Meniskus als halbkugelförmig ansehen und hat dann $\frac{2\gamma}{s} = hr + \frac{r^2}{3}$. Genügt dies nicht, so kann man den Meniskus als Rotationsellipsoid betrachten und hat $\frac{2\gamma}{s} = \frac{rh}{2} + \frac{rh}{2}\sqrt{1 + \frac{4r}{3h}} = rh\left(1 + \frac{r}{3h} - \frac{r^2}{9h^2} + \frac{2}{27}\cdot\frac{r^3}{h^3} - \ldots\ldots\right)$, welche Formel von Hagen und von Desains gegeben wurde.

Geeigneter für wechselnde Temperaturen ist die Versuchsanordnung von Frankenheim[1]), welche aus einem U-Rohr mit einem kapillaren und einem weiten Schenkel besteht; man beobachtet die Höhendifferenz. Zur Berechnung der Kapillaritätskonstanten benutzt Frankenheim die Formel:

$$\frac{2\gamma}{s} = \frac{rR}{R - r}(h - H + \tfrac{1}{3}r - \tfrac{1}{3}M),$$

wo r und R die Radien beider Röhren, h — H den Niveauunterschied und M die Höhe des Meniskus im weiten Rohr bedeuten.

Späterhin hat Frankenheim einen noch compendiöseren Apparat, bei welchem das Kapillarrohr in die Axe einer weiteren Röhre gelegt war, benutzt. Bei der Berechnung der Resultate ist zu beachten, dass die Erhebung in dem ringförmigen Raume gleich der in einem Cylinder ist, dessen Radius der Dicke des Ringes oder dem Unterschiede der entsprechenden Radien gleichkommt.

5. **Methode der Tropfen und Blasen.** Den Übergang zur zweiten Methode, welche man die der Tropfen und Blasen nennen könnte, bildet ein eigentümliches Verfahren, welches schon Hagen benutzt hat, die Bestimmung des Gewichts oder Volums solcher Tropfen, welche von einer bestimmten horizontalen Kreisfläche abfallen. In dem Moment, wo aus einem eben abgeschnittenen Rohr ein Tropfen abfällt, ist sein Gewicht der Oberflächenspannung am Umfang gleich geworden. Wir haben also, wenn P das Gewicht des Tropfens und r der äussere Radius der Röhre ist, die Grösse der Kapillarattraktion, welche dem Umfang der Röhre proportional ist, gleich P zu setzen, also $2\pi r \cdot \gamma = P = Vs$, wenn V das Volum des Tropfens und s das Gewicht der Volumeinheit der fraglichen Flüssigkeit bedeutet. Indessen ist diese Formel nicht streng, da beim Abtropfen immer ein theoretisch nicht bestimmbarer Teil der Flüssigkeit an der Ausflussöffnung zurück bleibt.

Die Methode ist besonders von Quincke und von Duclaux angewendet

[1]) J. f. pr. Ch. 23, 401. 1841.

worden, von ersterem zur Bestimmung der Kapillaritätskonstanten schmelzender Stoffe, die entweder in Drahtform erhitzt wurden oder aus einer ausgezogenen Röhre tropften, von letzterem zur Bestimmung der Oberflächenspannung gemengter Flüssigkeiten. Duclaux wendet eine Pipette von 5 kcm Inhalt an, deren Spitze so abgeschliffen ist, dass sie bei 20° C. 100 Tropfen Wasser giebt, und teilt folgende Korrektion mit, welche man anwenden muss, um die Tropfenzahl umgekehrt proportional der Grösse $\frac{2\gamma}{s}$ zu machen.

Zahl der Tropfen bis	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260
Abzuziehen	0	1	2	2·5	3	4	5	6	7	8·5	10	11	12

und je einen mehr für jede weiteren 20 Tropfen.

Die eigentliche Methode der Tropfen und Blasen, auf deren Anwendung schon Gauss hinwies, die aber erst von Quincke in grösserem Massstabe benutzt wurde, beruht darauf, dass man auf einer horizontalen Fläche, die von der zu untersuchenden Flüssigkeit nicht benetzt wird, einen grossen Tropfen sich bilden lässt. Derselbe hat im Allgemeinen die Gestalt eines Rotationskörpers; seine Höhe hängt von dem Kapillaritätskoeffizienten, dem spezifischen Gewicht und dem Volum in so komplizierter Weise ab, dass der genaue Ausdruck noch nicht gefunden ist. Ist der Tropfen sehr gross, so dass man seine Oberfläche in der Mitte als eben ansehen darf, so ist, wenn H die Gesamthöhe des Tropfens, h die Höhe über dem grössten Querschnitt ist,

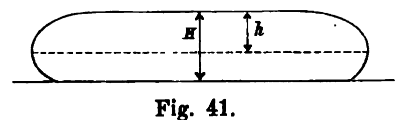


Fig. 41.

$$h^2 = \frac{2\gamma}{s} \text{ und } \frac{H - h}{H} = \cos\varphi,$$

wo φ den Randwinkel bedeutet. Es ist also das Quadrat der Tropfenhöhe über dem grössten Querschnitt gleich dem Produkt aus Steighöhe und Röhrenweite bei Kapillarröhren.

Im Falle man keine Platten zur Verfügung hat, die von der Flüssigkeit nicht benetzt werden, kann man eine vollkommen entsprechende Erscheinung hervorrufen, wenn man in die Flüssigkeit eine benetzbare horizontale Platte bringt und unter dieser eine Luftblase erzeugt.

6. **Einfluss der Temperatur auf die Kapillaritätskonstanten.** Ausser von den Dimensionen des berührenden Körpers hängen die Kapillarerscheinungen noch in hohem Masse von der Temperatur ab. Die ersten Untersuchungen darüber rühren von Frankenheim [1]) her. Zwar hatte so-

[1]) Lehre von der Kohäsion, S. 86. 1836. J. f. pr. Ch. 23, 401. 1841.

wohl Laplace wie Poisson an einen Einfluss der Temperatur gedacht, aber nur insofern, als durch dieselbe die Dichtigkeit sich ändert; Frankenheim unternahm zuerst ein eingehendes Studium dieses Einflusses. Er erkannte, dass der Kapillaritätskoeffizient viel schneller abnimmt als das spezifische Gewicht, und zwar stets nahezu proportional der Temperatur. Die Abnahme geht beim Wasser von 1·0000 bis 0·8090 zwischen 0° und 100°, also, wenn der Kapillaritätskoeffizient bei 0° gleich Eins gesetzt wird, $\gamma = 1 - 0{\cdot}001910\,t$; bei anderen Flüssigkeiten fanden sich ähnliche Verhältnisse.[1])

Später ist dieselbe Frage von Brunner und von Wolff wieder aufgenommen worden. Brunner fand gleichfalls Proportionalität zwischen den Änderungen der Temperatur und der Kapillarhöhe[2]) und zwar nach dem Gesetz $h = 15{\cdot}332 - 0{\cdot}02864\,t$, oder h bei 0° gleich 1 gesetzt $(h) = 1 - 0{\cdot}00187\,t$. Beachtet man die von Brunner nicht in Betracht gezogene Ausdehnung des Wassers, so würde der Faktor auf 0·00230 steigen.

Wolff[3]) fand wesentlich dasselbe.

Für einige andere Flüssigkeiten ausser dem Wasser sind die Änderungen der Kapillaritätskonstanten mit der Temperatur von den genannten

---

[1]) Ich kann mir nicht versagen, an dieser Stelle ein wörtliches Citat aus der Arbeit von Frankenheim zu geben, das von Bedeutung für die Geschichte unserer Anschauungen über die Natur der Aggregatzustände ist. „Alle meine Versuche zeigen also eine Abnahme der Synaphie, die dem Steigen der Temperatur nahe proportional ist, und dieser Gang setzt sich, wie die Versuche am Wasser darthun, selbst unterhalb des Frostpunktes fort, wenn die Flüssigkeit durch die Entfernung störender Ursachen vor dem Erstarren geschützt ist. Die Synaphie setzt sich auch über den Siedepunkt hinaus ohne Zweifel in ähnlicher Weise fort, und wenn man nicht überzeugt sein könnte, dass der Siedepunkt, der von Ursachen abhängt, die der Natur der Flüssigkeiten ganz fremd sind, keinen kritischen Punkt in den Eigenschaften der Flüssigkeiten bilden kann, so könnte man die Synaphie sogar mehrere Grade über den Siedepunkt hinaus beobachten. Wenn man annehmen dürfte, dass die Synaphie sich über den Siedepunkt hinaus ebenso verändert, wie zwischen 0° und dem Siedepunkt, so liesse sich die Temperatur berechnen, wo $f = 0$ wird. Er fiele bei Wasser auf 520°, bei Alkohol auf 400°, bei Äther und Essigäther auf 220° etwa. Indessen ist die Annahme zuverlässig falsch; die Temperatur, wo $f = 0$ wird, kann viele Grade niedriger und Hunderte von Graden höher liegen, ja vielleicht existiert er gar nicht und die Synaphie nimmt mit dem Steigen der Temperatur asymptotisch ab. Ist dieses letztere der Fall nicht und ist wirklich ein Punkt vorhanden, wo $f = 0 \ldots$ wird, und der Gang der Synaphie im Verhältnis zur Temperatur scheint dafür zu sprechen, so würde die Flüssigkeit als solche aufhören zu existieren und man darf sich an die zuerst von Caignard-Latour beobachtete Erscheinung erinnern, wo die Flüssigkeit ... als solche nicht mehr existieren kann."

[2]) Pogg. 70, 514. 1847. [3]) Ann. ch. ph. (3) 49, 230. 1857.



Autoren gleichfalls untersucht worden, ohne dass sich etwas Allgemeines dabei ergeben hätte, ausgenommen, dass nicht in allen Fällen die genaue Proportionalität mit der Temperatur stattfand.

Abschliessend wäre hier noch zu bemerken, dass in jüngster Zeit die Temperaturkoeffizienten von etwa 60 Flüssigkeiten durch R. Schiff bestimmt worden sind.[1]) Jedoch lässt sich aus diesen Daten ein Schluss darauf, ob die Abnahme der Oberflächenspannung der Temperatur proportional ist, nicht ziehen, da nur für je zwei Temperaturen Bestimmungen vorliegen.

7. **Beziehungen zwischen Kapillarität und chemischer Zusammensetzung.** Die stöchiometrischen Beziehungen der Oberflächenspannung zur chemischen Zusammensetzung sind spät und in geringem Masse Gegenstand der Untersuchung geworden, so dass bis jetzt unsere Kenntnis derselben in hohem Grade unvollkommen und lückenhaft geblieben ist. Die älteren Forscher wandten sich der mathematischen Seite des Gegenstandes zu, eine Reihe späterer Physiker beschäftigte sich mit dem Einfluss der Temperatur und erst in jüngerer Zeit begannen stöchiometrische Forschungen.

Der erste, welcher stöchiometrische Gesichtspunkte auf die Kapillarerscheinungen anwandte, war Mendelejew.[2]) Er verglich indessen nicht die Kapillaritätskoeffizienten mit einander, sondern die Produkte des doppelten Koeffizienten, wie er sich aus dem Ausdruck $2\gamma = h \cdot r \cdot s$ ergiebt, mit dem Molekulargewicht der betreffenden Substanz. Diese „molekulare Kohäsion“ fand er bei homologen Verbindungen mit der Zunahme um nCH_2 ansteigend, und zwar um Grössen, die von $n \times 50$ bis $9n \times 80$ variierten. Metamere Stoffe besassen gleiche Kohäsion.

Bald darnach wies Wilhelmy[3]) darauf hin, dass die Einführung der „molekularen Kohäsion“ ein Missgriff sei, insofern die fragliche Eigenschaft gar nicht der Masse proportional ist, und stellte seinerseits eine Reihe von Sätzen auf, die sich auf den reinen Kapillaritätskoeffizienten beziehen:

1. Aufnahme von C erhöht den Koeffizienten,
2. Aufnahme von O gleichfalls,
3. Aufnahme von C und O gleichzeitig ebenso,
4. Aufnahme von H erniedrigt den Koeffizienten,
5. Ersatz von H_2 durch O erhöht ihn,
6. Ersatz von H durch Cl, Br, J erhöht ihn,
7. Aufnahme von CH_2 lässt den Koeffizienten unverändert,
8. Isomere analoge Verbindungen haben gleiche Koeffizienten.

---

[1]) Lieb. Ann. 223, 47. 1884.
[2]) C. rend. 50, 52 und ib. 51, 97. 1860.
[3]) Pogg. 121, 55. 1864.

Die beiden letzten Sätze entsprechen den von Mendelejew formulierten; der letzte ist mit Mendelejews zweitem Satz identisch, der vorletzte ist eine Spezialisierung vom ersten. Soweit Wilhelmys Sätze quantitative Beziehungen geben, muss man sich mit ziemlich rohen Annäherungen begnügen. So sind folgende Beispiele gegeben:

für 7:		für 8:	
Methylalkohol	2·419	Äthylbutyrat	2·547
Äthylalkohol	2·342	Amylformiat	2·611
Amylalkohol	2·426	Äthylformiat	2·631
Essigsäure	2·957	Methylacetat	2·582
Buttersäure	2·779	Buttersäure	2·779
Valeriansäure	2·703	Äthylacetat	2·552
Methylacetat	2·582		
Äthylacetat	2·552		
Amylformiat	2·611		
Amylacetat	2·611		
Amylbutyrat	2·621		
Amylvalerat	2·600		

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zuweilen gut, zuweilen recht mangelhaft. Erst in jüngster Zeit ist das Problem durch eine Untersuchung von R. Schiff um einen Schritt weiter geführt worden.[1]

Schiff benutzte die Methode von Frankenstein, indem er die kapillare Differenz in einem U-Rohre mit ungleich weiten Schenkeln beobachtete. Die Korrektion des Meniskus gründete er auf die Überlegung, dass die Betrachtung desselben als Halbkugel eine zu grosse Korrektion giebt, während die Einführung der Meniskushöhe f statt des Radius dieselbe zu klein erscheinen lässt; das Mittel aus beiden wird sich nicht weit von der Wahrheit entfernen. Wenn nun für jede Röhre die Meniskuskorrektion $\frac{1}{2}\left(\frac{r}{3}+\frac{f}{3}\right)$ eingeführt wird, so folgt aus der oben gegebenen Formel von Frankenheim (S. 484) $\frac{\gamma}{2s}=\frac{rR}{R-r}\left[h+\frac{1}{2}\left(\frac{r}{3}-\frac{R}{3}+\frac{f}{3}-\frac{F}{3}\right)\right]$.

Die Oberflächenspannung γ wird nun von Schiff zu einer stöchiometrischen Konstanten verwertet, welche er die „gehobene Molekelzahl" nennt und durch die Beziehung $n=\frac{\gamma}{m}$ definiert, wo m das Molekulargewicht ist. Da nämlich γ das von der Längeneinheit der Berührungslinie gehobene Gewicht ausdrückt, so ist $\frac{\gamma}{m}$ die relative Anzahl der ge-

[1]) Lieb. Ann. 223, 47. 1884.

hobenen Molekeln, woraus sich der Name erklärt. Zur Berechnung dieser Grösse ist die Kenntnis des spezifischen Gewichts erforderlich, welche Schiff aus früheren Bestimmungen zugänglich war.

Die wesentlichste Neuerung, welche Schiff einführte, ist die Bestimmung der Steighöhen bei den Siedepunkten der untersuchten Flüssigkeiten. Schiff ist sich klar darüber, dass die eigentlich vergleichbaren Temperaturen die kritischen oder gleiche Bruchteile der kritischen Temperaturen sind; da diese aber nicht bekannt sind, so erwartet er von der Bestimmung bei den Siedetemperaturen in eben dem Masse eine Annäherung, wie sie Kopp für die Molekularvolume erhalten hat.

Die Untersuchung erstreckte sich über 60 organische Verbindungen, und zwar wurde die Oberflächenspannung sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie beim Siedepunkt ermittelt. Die auf diese Weise erhaltenen Temperaturkoeffizienten der Abnahme der Oberflächenspannung können zunächst zur Extrapolation bis zu dem Wert $\gamma = 0$ benutzt werden; die Temperatur, bei welcher die Kohäsion aufhört, würde mit der kritischen Temperatur zusammenfallen [1]), wenn die Extrapolation genau wäre. Ein Vergleich mit den Daten von Pawlewski gab nur annähernde Übereinstimmung, wie nicht anders zu erwarten war, indessen doch einen sehr analogen Gang der entsprechenden Zahlen.

Bei der Zusammenstellung der Oberflächenspannung ergaben sich für isomere vergleichbare Stoffe sehr nahe übereinstimmende Werte, die indessen kleine regelmässige Abweichungen in dem Sinne zeigten, dass dem höheren Siedepunkt eine etwas grössere Oberflächenspannung bei den Fettsäureestern entsprach, während aromatische Kohlenwasserstoffe die entgegengesetzte Beziehung zeigten, ganz entsprechend dem, was Schiff für die Molekularvolume gefunden hatte. Ferner zeigte sich, dass bei Stoffen von ungleichem Molekulargewicht die gehobene Molekelzahl sich gleich ergab, wenn ein Kohlenstoffatom durch zwei Wasserstoffatome, oder ein Sauerstoffatom durch drei Wasserstoffatome ersetzt war. In bezug auf die fragliche Konstante gelten also für den molekularen Einfluss die Gleichungen $2\,O = 3\,C = 6\,H.$

Beispiele dafür sind: Hexan C_6H_{14}, $N = 16\cdot1$, [2]) die Xylole und Äthylbenzol C_8H_{10}, $N = 15\cdot8$ bis $16\cdot2$, Fettsäureester $C_5H_{10}O_2$, $N = 15\cdot6$ bis $15\cdot9$. Ähnliche Beziehungen werden von Schiff zahlreich gegeben. Für Chlor findet sich weiterhin die Gleichung $Cl = 7\,H$.

---

[1]) Neuerdings hat E. Wiedemann darauf hingewiesen, dass diese Annahme nicht zuzutreffen braucht.

[2]) Statt der Grösse $n = \frac{\gamma}{m}$ benutzt Schiff die 1000mal grössere $N = 1000\frac{\gamma}{m}$.

Berechnet man nun für alle untersuchten Verbindungen die „Wasserstoffäquivalente" und trägt auf diese als Abscissen die entsprechenden Werte von N als Ordinaten auf, so erhält man eine zusammenhängende Kurve, für welche Schiff den Ausdruck findet:[1])

$$\log N = 2{\cdot}8155 - 0{\cdot}00728\,x - \log x$$

wobei x die Zahl der Wasserstoffäquivalente darstellt. Die Formel, resp. die entsprechende Kurve, gestattet die gehobene Molekelzahl N beim Siedepunkt vorauszuberechnen, wenn die Formel der Verbindung und ihr Molekulargewicht gegeben ist. Die nachstehende kleine Tabelle gewährt den Vergleich zwischen Beobachtung und Rechnung.

	beob.	ber.		beob.	ber.
Methylalkohol	59·8	59·8	Toluol	20·1	20·5
Äthylalkohol	38·5	38·6	Äthylacetat	20·2	20·5
Allylalkohol	33·8	33·7	Propylformiat	20·6	20·5
Aceton	33·6	33·7	Chloroform	18·6	18·1
Propylalkohol	29·0	29·0	Mesitylen	12·6	13·0
Äthylformiat	26·8	27·0	Amylformiat	13·3	13·0
Benzol	27·3	27·0	Octan	10·5	10·6
Propylchlorid	23·8	23·4	Cymol	10·4	10·6
			Propylbutyrat	10·4	10·6
			Decan	7·7	7·7

Für die verschiedene Bindungsweise der Elemente sind verschiedene Annahmen nicht erforderlich, ausser beim Chlor, wo die Oberflächenspannung ebenso wie das Molekularvolum wesentlich davon abhängt, ob mehrere vorhandene Chloratome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind oder an verschiedene; der erste Fall ist sozusagen der normale.

8. **Oberflächenspannung geschmolzener Stoffe.** Nach einer anderen Richtung gehen einige hierhergehörige Versuchsreihen von Quincke,[2]) welcher die Oberflächenspannung einer Reihe einfacher und zusammengesetzter Stoffe in der Nähe ihres Schmelzpunktes, wo der Koeffizient seinen höchsten Wert erreicht, bestimmt hat. Die Kapillaritätskoeffizienten wurden nach der eben geschilderten Tropfenmethode und zwar sowohl aus dem Gewicht wie aus der Gestalt der erstarrten Tropfen abgeleitet. Dabei ergab sich für die von Poisson eingeführte Grösse $a^2 = \frac{2\gamma}{s}$, die durch das spezifische Gewicht dividierte halbe Oberflächenspannung, die merkwürdige Beziehung, dass die Werte von a^2 als Multipla einer Konstanten 4·3 (bezogen auf mm und mg als Einheiten) erscheinen.

---

[1]) Der Ausdruck gilt erst von $N = 34$ ab.

[2]) Pogg. 135, 621. 1868 und ib. 138, 141. 1869.

Mit anderen Worten: Die Volume der Tropfen verschiedener Stoffe, die aus gleichen Öffnungen fallen, stehen in einfachen multiplen Verhältnissen.

Folgende Tabelle zeigt diese Beziehungen:

$a^2 = 4·3$		$a^2 = 17·2$		$a^2 = 25·8$	
Selen	3·42	Platin	17·9	Palladium	25·3
Brom	3·90	Cadmium	16·8	Zink	25·4
Schwefel	4·28	Zinn	16·8	Gusseisen	25·8
Phosphor	4·58	Gold	15·4	„ „	27·1
Bromnatrium	4·08	Silber	15·9		
Bromkalium	4·49	Kupfer	14·4	$a^2 = 51·6$	
Bromsilber	4	Lithiumcarbonat	17·4	Natrium	53·0
Jodkalium	4·84	Natriumcarbonat	17·9		
		„ „	16·2	$a^2 = 86$	
$a^2 = 8·6$		Kaliumcarbonat	16·3	Kalium	85·7
Quecksilber	8·65	„ „	14·8		
Blei	8·34	Natriumsulfat	17·6		
Wismuth	8·02	Kaliumsulfat	17·3		
Antimon	7·63	„ „	15·9		
Natriumnitrat	8·55	Phosphorsalz	16·8		
Kaliumnitrat	8·35	Borax	17·3		
Chlorlithium	8·53	Glas	15·5		
Chlornatrium	8·41	Wasser	17·6		
Chlorkalium	8·76				
Chlorcalcium	9·49				
Chlorstrontium	8·18				
Chlorbaryum	8·29				
Chlorsilber	8·18				
Rohrzucker	8·53				
Traubenzucker	9				
Pectinzucker	9·18				
Wallrath	7·18				
Paraffin	7·89				
Wachs	8·14				

Das Resultat hat eine gewisse Analogie mit dem neuerdings von Schiff gefundenen.

9. **Kapillaritätskonstanten von Lösungen.** Während die Untersuchung einheitlicher Stoffe lange Zeit nicht zu durchgreifenden Resultaten geführt hat, haben sich bei Lösungen etwas allgemeinere Gesichtspunkte gewinnen lassen. Die älteren Autoren fanden grosse Schwierigkeiten darin, die Kapillarhöhen von Salzlösungen überhaupt zu beobachten, da sie sich sehr schnell ändern; die Schwierigkeit wird indessen für etwas verdünntere Lösungen geringer.

Wie die Kapillaritätskonstante von der Konzentration abhängt, ist von

Buliginski[1]) festgestellt worden, freilich nur an den Lösungen zweier Salze, Salpeter und Salmiak. Für dieselben gilt folgender Ausdruck:

$$\gamma_s = \gamma (w + k [1 - w]),$$

wo γ_s die Konstante für die Lösung, γ die für reines Wasser ist; w bedeutet den Wassergehalt, 1 — w somit den Salzgehalt der Lösung, k ist eine von der Natur des Salzes abhängige Konstante. Für Salpeter beträgt sie 1·1628, für Salmiak 1·3895 und es zeigt sich folgende Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte:

Salpeterlösungen		Salmiaklösungen	
ber.	beob.	ber.	beob.
100·75	100·73	102·04	102·06
101·23	101·27	105·31	105·16
101·69	101·68	107·96	107·93
102·15	102·17	109·83	110·06

Bald darauf publizierte Valson[2]) das Ergebnis seiner Kapillaruntersuchungen an Metallsalzen. Er formuliert seine Ergebnisse in dem Gesetz der Moduln, welches sich so aussprechen lässt, dass die Höhe, bis zu welcher äquivalente Lösungen neutraler Salze in einer und derselben Kapillarröhre ansteigen, sich als Summe zweier Konstanten darstellt, von denen die eine der Säure, die andere der Basis zukommt. Indessen ist die Beziehung dieses Gesetzes auf Kapillarerscheinungen nur scheinbar. Später[3]) zeigt nämlich Valson, dass das Produkt von Kapillarhöhe und spezifischem Gewicht seiner Lösungen nahezu konstant ist, dass somit die gehobenen Gewichte gleich sind. Das heisst aber nichts anderes, als dass Valson innerhalb der Fehlergrenzen seiner Versuche die Kapillaritätskonstanten für alle Lösungen gleich gefunden hat, so dass die vermeintliche Gesetzmässigkeit derselben nur eine solche für die spezifischen Gewichte äquivalenter Salzlösungen ergiebt.

In ausgiebiger Weise untersuchte Quincke[4]) die Salzlösungen. Das von Buliginski in zwei Fällen gefundene Gesetz, dass die Kapillaritätskonstante proportional dem Salzgehalt wächst, bestätigte sich sonst ausnahmslos. Dazu fand Quincke noch, dass der Proportionalitätsfaktor für äquivalente Mengen verschiedener Chloride derselbe war. Bezeichnet y die Zahl von Salzäquivalenten (Cl_2 enthaltend) auf 100 H_2O und γ die Kapillaritätskonstante, wie sie sich aus den Beobachtungen in Kapillarröhren ergiebt, so gilt für alle Lösungen von Chloriden:

$$\gamma = 7·35 + 0·1783\, y.$$

---

[1]) Pogg. 134, 440. 1868.
[2]) A. ch. ph. (4) 20, 361. 1870.
[3]) C. rend. 74, 103. 1872.
[4]) Pogg. 160, 337 und 560. 1877.



Von den in verschiedenen Konzentrationen untersuchten Salzen gebe ich je ein Beispiel:

	y	γ beob.	ber.
Li_2Cl_2	2·359	7·796	7·770
$N_2H_8Cl_2$	2·251	7·643	7·751
Na_2Cl_2	4·633	8·083	8·052
K_2Cl_2	3·306	7·848	7·939
$MgCl_2$	3·591	8·003	8·057
$CaCl_2$	4·573	8·322	8·165
$SrCl_2$	3·306	7·893	7·939
$BaCl_2$	2·642	7·804	7·821
$MnCl_2$	3·659	7·938	8·002
$\frac{1}{3}(Fe_2Cl_6)$	6·944	8·011	8·588

Eine besonders starke Ausnahme findet sich beim Eisenchlorid und eine geringere beim Manganchlorür; beide rühren vermutlich von einem Gehalt an freier Salzsäure her.

Dieselbe Konstante lässt sich auf Magnesiumsulfat, Kalium und Natriumcarbonat anwenden; für eine Reihe anderer Salze, Sulfate und Nitrate entspricht sie jedoch nicht den Beobachtungen. Quincke hat nicht versucht, diese Abweichungen unter ein Gesetz zu bringen.

Auch alkoholische Salzlösungen sind dem gleichen Proportionalitätsgesetze unterworfen; die für Chloride geltende Formel lautet hier

$$\gamma = 2 \cdot 336 + 0 \cdot 1097\, y,$$

wenn wieder y die Mol. Salz auf 100 Mol. Alkohol bedeutet.

Diese Ergebnisse sind späterhin von P. Volkmann[1]) eingehend geprüft worden. Volkmann macht auf die nicht ausreichende Sicherheit aufmerksam, welche die von Quincke geübte Versuchsform mit unbenetzten Kapillaren von sehr geringem Durchmesser gegen unvollständige Benetzung liefert; demgemäss erhält er fast durchgängig höhere Werte als Quincke.

Das oben mitgeteilte Ergebnis Quinckes, nach welchem die Oberflächenspannung proportional dem Salzgehalt wächst, findet Volkmann bestätigt. Dagegen fand sich die Gleichheit des Proportionalitätsfaktors für alle Chloride nicht wieder. Die nachstehende Tabelle enthält diese Faktoren berechnet für 100 H_2O auf zwei Äq. Salz (Na_2Cl_2, K_2SO_4 u. s. w.):

$BaCl_2$	0·174	K_2Cl_2	0·159	K_2SO_4	0·153	$K_2N_2O_6$	0·105
$SrCl_2$	0·187	Na_2Cl_2	0·181	Na_2SO_4	0·152	$Na_2N_2O_6$	0·111
$CaCl_2$	0·204	Am_2Cl_2	0·130	$MgSO_4$	0·133	K_2CO_3	0·190
$MgCl_2$	0·197					Na_2CO_3	0·112

[1]) Wied. 17, 353. 1882.

10. **Oberflächenspannung von Flüssigkeitsgemischen.** Für Gemenge von Wasser und anderen in Wasser löslichen Flüssigkeiten hat E. Duclaux[1]) ein ähnliches Gesetz nicht finden können. Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Prozentgehalt (in Volumen) bei Gemischen von Wasser und Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Amyl- und Caprylalkohol, sowie Ameisen-, Essig-, Butter-, Valerian- und Capronsäure liess sich am besten durch hyperbolische Formeln, $\gamma = K(e^x - 1)$ darstellen, wo γ den Wert der Oberflächenspannung, x den Prozentgehalt bedeutet. Dagegen ergab sich, dass beim Vergleich der Lösungen zweier verschiedener Alkohole oder Säuren die Prozentgehalte solcher Lösungen, welche gleiche Oberflächenspannung besitzen, in constantem Verhältnis stehn. Für Ameisensäure : Essigsäure ist z. B. dies Verhältnis 3:1, d. h. eine Ameisensäure von 30 % hat dieselbe Oberflächenspannung, wie eine Essigsäure von 10 %.

Folgende Tabelle giebt einen Überblick über diese Verhältnisse:

Spannung (Wasser = 1)	Methylalk. / Amylalk.	Äthylalk. / Amylalk.	Propylalk. / Amylalk.	Butylalk. / Amylalk.	Caprylalk. / Amylalk.
0·90	33	16	—	2·7	—
0·85	34	17	—	2·8	—
0·80	34	18	9·1	2·8	0·057
0·75	33	18	—	—	—
0·70	33	18	—	2·8	0·061
0·65	31	18	—	2·6	—
0·60		17	9·3	2·6	0·063
0·55		18	—	2·6	—
0·50		16	—	2·6	0·064
0·45		16	—	2·6	—
0·40		16	9·3	2·6	—

Spannung (Wasser = 1)	Ameisens. / Essigs.	Butters. / Essigs.
0·90	2·9	0·10
0·95	3·1	0·10
0·80	3·0	0·11
0·75	3·0	0·12
0·70	2·9	0·10
0·65	3·0	0·10
0·60	—	0·10

Betrachtet man die Salzlösungen als Gemenge von flüssigem Salz und flüssigem Wasser, so lässt sich die Anwendung einer von Poisson gegebenen Formel versuchen, welche folgendermassen lautet:

$$\gamma = u_1^2 \gamma_1 + 2 u_1 u_2 \gamma_{12} + u_2^2 \gamma_2,$$

[1]) Ann. ch. ph. (5) 8, 76. 1878.

wo γ die Oberflächenspannung des Gemenges, γ_1 und γ_2 die der Gemenganteile und γ_{12} das Mass der Anziehung zwischen beiden Flüssigkeiten darstellt, deren Volume u_1 und u_2 sind. Für Gemenge von Alkohol und Wasser bewährt sich diese Formel nicht, wohl aber nach Volkmann[1]) ganz gut für Salzlösungen, obwohl die theoretische Voraussetzung, dass keine Volumänderung bei der Vermischung eintritt, hier nicht stattfindet. Ich gebe das Ganze der Rechnungen nicht wieder und begnüge mich mit einer Tabelle über γ_{12} als dem Mass für die Anziehung zwischen Salz und Wasser.

$BaCl_2$	10·6	K_2CO_3	9·5
$SrCl_2$	10·3	Na_2CO_3	10·1
$CaCl_2$	10·7	K_2SO_4	10·6
KCl	9·6	Na_2SO_4	10·2
$NaCl$	10·4	KNO_3	8·6
		$NaNO_3$	9·0

Bis auf die beiden letzten Zahlen zeigen die Daten eine bemerkenswerte Übereinstimmung.

Achtes Kapitel. Flüssigkeitsreibung.

1. **Begriffe und Methoden.** Die von Newton gegebene Definition einer Flüssigkeit als eines Körpers, dessen Teilchen jeder Kraft weichen und sich dabei leicht aneinander fortbewegen, hat von ihrem Autor selbst schon eine Einschränkung erfahren, insofern alle Flüssigkeiten die wir kennen, nicht den idealen Grenzbedingungen entsprechen. Statt sich mit vollendeter Leichtigkeit aneinander fortzubewegen, zeigen die Flüssigkeitsteilchen ein gewisses Aneinanderhaften, das sich der Annahme einer Bewegung widersetzt und das zur Erhaltung einer gleichförmigen Geschwindigkeit nicht nur eine einmalige Kraftwirkung wie jeder freie Körper, sondern einen beständigen Arbeitsaufwand beansprucht.

Man hat die sich hierin aussprechende Eigenschaft der Flüssigkeiten Zähigkeit, Viscosität oder innere Reibung genannt. Wir benutzen die letztere Bezeichnung. Über ihre Gesetze hat bereits Newton die plausible Annahme gemacht, dass sie der relativen Geschwindigkeit der sich aneinander vorbei bewegenden Teilchen sowie der Grösse der reibenden Oberfläche proportional sei; es soll gleich hier hervorgehoben werden, dass diese Annahmen, wenigstens innerhalb bestimmter Grenzen, sich als richtig bewährt haben.

[1]) Wied. Ann. 17, 384. 1882.

Für die experimentelle Bestimmung der Flüssigkeitsreibung sind mehrere Methoden in Vorschlag gebracht und angewendet worden; sie beruhen entweder darauf, dass man in einer Flüssigkeit, welche ihrer Hauptmasse nach ruht, einen festen Körper bewegt, oder dass man die Flüssigkeit an einem ruhenden festen Körper sich bewegen lässt. In beiden Fällen wird die Untersuchung wesentlich vereinfacht, wenn die Flüssigkeit den festen Körper benetzt und dadurch zu der Annahme berechtigt, dass die unmittelbar angrenzende Flüssigkeitsschicht sich in demselben Bewegungszustande befindet, wie der feste Körper.

Bei den Methoden der ersten Gruppe ist wesentlich Coulomb zu nennen, welcher denselben die typische Form gegeben hat. Damit keine Komplikationen durch Arbeit andrer Art, als die durch Reibung veranlasste, den Versuch stören, lässt er einen Rotationskörper innerhalb einer Flüssigkeit drehende Schwingungen um seine Achse ausführen; die Schwingungsamplitude erfährt unter dem Einfluss der Reibung eine Abnahme. Ist die verzögernde Wirkung der Geschwindigkeit proportional, so stehen die Amplituden in geometrischer Reihe, d. h. jede Amplitude hat zu der vorausgegangenen dasselbe Verhältnis. Die von Coulomb ausgeführten Untersuchungen beweisen nun die Konstanz dieser Verhältnisse, die sich in der Konstanz der Unterschiede der Logarithmen aufeinanderfolgender Amplituden oder des logarithmischen Decrements ausspricht, und rechtfertigen somit die oben angegebene Voraussetzung Newtons.

Nach dieser Methode sind von Coulomb, später von Moritz und von O. E. Meyer Versuche angestellt worden. Es lässt sich gegen sie der Einwand erheben, dass die Berechnung der Resultate eine in hohem Grade komplizierte ist. Dazu erfordert der Apparat verhältnissmässig grosse Flüssigkeitsmengen, deren Temperatur um so schwerer zu regulieren ist, als Strömungen wie sie durch Heizung hervorgebracht werden, durchaus vermieden werden müssen.

Die umgekehrte Methode, Bewegung der Flüssigkeit an einem ruhenden festen Körper, hat durch die Praxis ihre Form bekommen. In der That haben die Untersuchungen über die Bewegung von Flüssigkeiten, speziell Wasser, in Röhren, Kanälen u. dgl. zu rein praktischen Zwecken erst darauf geführt, neben den Eigenschaften der idealen Flüssigkeiten auch die innere Reibung einzuführen, da die ohne Berücksichtigung der letzteren ausgeführten Rechnungen von Dan. Bernoulli, d'Alembert und Euler zu Resultaten führten, welche von der Beobachtung weit abwichen. Die Experimentaluntersuchungen über die Bewegung des Wassers, welche in der Folge seit dem Anfange des vorigen Jahrhunderts unternommen

wurden, hielten sich indessen meist an die praktisch wichtigen Fälle weiterer Röhren und offener Kanäle; für enge und lange Röhren sind, wie es scheint, zuerst Versuche von Gerstner (1800) und Girard (1813) angestellt worden, aus denen indessen ausser der Erkenntnis einer sehr starken Abnahme der inneren Reibung mit steigender Temperatur kein allgemeines Resultat folgte.

Die Gesetze, nach welchen die Ausflussmenge von den Dimensionen der Röhren und dem Drucke der in denselben befindlichen Flüssigkeit abhängt, sind auf experimentellem Wege zuerst von Hagen[1]) und bald darauf von Poiseuille[2]) gefunden worden; letzterem kommt das Verdienst zu, durch sehr zahlreiche und vielfach variierte Versuche die von Hagen aus nicht sehr umfänglichen Bestimmungen abgeleiteten Beziehungen bestätigt zu haben. Hagen und Poiseuille fanden übereinstimmend, dass die ausfliessende Wassermenge W der Zeit t, dem Drucke D und der vierten Potenz des Radius r direkt und der Röhrenlänge l umgekehrt proportional ist. Im Übrigen ist sie von der Natur der Flüssigkeit und der Temperatur in höchstem Masse abhängig. Ist C der den letzteren Umständen entsprechende Faktor, so haben wir:

$$W = C \cdot \frac{t \cdot D \cdot r^4}{l}.$$

2. **Theorie der Flüssigkeitsreibung.** Aus den oben mitgeteilten Annahmen Newtons hat 1847 G. C. Stokes eine theoretische Herleitung der Gesetze der Strömung in Kapillarröhren gegeben, welche zu demselben Resultat führt, wie die experimentellen Untersuchungen Hagens und Poiseuilles[3]). In der Folge haben sich verschiedene Autoren mit analogen Herleitungen beschäftigt; ich gebe den wesentlichen Inhalt einer Ableitung von Neumann.[4])

Wenn eine Flüssigkeit sich in einer cylindrischen Röhre bewegt, welche sie benetzt, so haben ihre äussersten Teile die Geschwindigkeit Null, und alle Teile, welche gleichweit von der Axe entfernt sind, besitzen gleiche Geschwindigkeit. Die Bewegung erfolgt somit in lauter über einander gleitenden Cylinderflächen.

Ist der Radius eines solchen Hohlcylinders ϱ, seine Dicke $d\varrho$ und seine Länge dx[5]), so erfährt er auf einer Grundfläche den Druck $2\varrho\pi \cdot p \cdot d\varrho$, wo p den auf die Flächeneinheit bezogenen Druck (der von x abhängig ist)

---

[1]) Pogg. 46, 437. 1839. [2]) A. ch. ph. (3) 7, 50. 1843. Pogg. 58, 424. 1843.

[3]) Ich entnehme diese Angabe von O. E. Meyer (Pogg. Jubelbd.); das Original (Cambridge phil. trans. vol. 8, part. 3, 304. 1847) ist mir nicht zugänglich.

[4]) Arch. f. Anat. u. Phys. 1860, 80 cit. aus Lang, theoretische Physik. Braunschweig 1867. [5]) Es wird x in der Richtung der Axe gerechnet.

bedeutet. Die andere Cylinderfläche erleidet den Druck $2\varrho\pi(p + \frac{dp}{dx} \cdot dx)\, d\varrho$, wo $\frac{dp}{dx}$ die Änderung des Druckes nach der Richtung der Röhrenaxe ist, und der Druck, welcher den Hohlcylinder bewegt, entspricht der Differenz beider, $2\varrho\pi \frac{dp}{dx} \cdot dx \cdot d\varrho$. Derselbe wird verbraucht vom Unterschiede der Reibungen, welche die Innen- und Aussenfläche des Hohlcylinders erfahren. Ist sie für die Längeneinheit $= k$, so ist sie proportional der Oberfläche $2\pi\varrho$, der relativen Geschwindigkeit $\frac{dv}{d\varrho}$ der nach der Richtung des Radius angrenzenden Teilchen und einer Konstanten η zu setzen, somit $k = 2\pi\varrho \cdot \eta \frac{dv}{d\varrho}$. Die Reibung an der Aussenfläche k' ist $k + \frac{dk}{d\varrho} d\varrho$ und der Unterschied beider $\frac{dk}{d\varrho} \cdot d\varrho$ für die Längeneinheit und $\frac{dk}{d\varrho} \cdot d\varrho \cdot dx$ für die Länge dx. Setzen wir diese Reibung dem oben bestimmten Druck gleich, der Bedingung für den stationären Zustand entsprechend, so folgt:

$$2\varrho\pi \cdot \frac{dp}{dx} \cdot dx \cdot d\varrho = \frac{dk}{d\varrho} \cdot d\varrho \cdot dx,$$

also

$$\frac{dp}{dx} = \frac{1}{2\varrho\pi} \cdot \frac{dk}{d\varrho}.$$

Die rechte Seite ist in bezug auf x konstant, es ist also p von der Form $p = Ax + B$, wo $A = \frac{1}{2\varrho\pi} \cdot \frac{dk}{d\varrho}$. Der Druck ändert sich also proportional der Länge. Da er für $x = 0$, also am Anfang des Rohres den Wert $B = D$, mit welchem die Flüssigkeit durchgetrieben wird, am Ende desselben den Wert 0 hat, so folgt $A = -\frac{D}{l}$, wo l die Länge des Rohres ist. Wir haben somit:

$$-\frac{D}{l} = \frac{1}{2\varrho\pi} \cdot \frac{dk}{d\varrho}$$

$$dk = -\frac{D}{l} \cdot \pi d(\varrho^2)$$

$$k = -\frac{D}{l} \pi\varrho^2.$$

Die Konstante ist $= 0$, da ϱ und k gleichzeitig Null werden. Setzt man für k den oben gefundenen Ausdruck $2\pi\varrho \cdot \eta \frac{dv}{d\varrho}$, so folgt:

$$dv = -\frac{D}{2\eta l}\cdot\varrho d\varrho \text{ und } v = \frac{D}{4\eta l}(r^2 - \varrho^2);$$

die Konstante bestimmt sich dadurch, dass für $\varrho = r$ $v = 0$ wird.

Das in der Zeiteinheit ausfliessende Volum V ist nun für jeden Hohlcylinder das Produkt von Geschwindigkeit und Querschnitt, und die gesamte Menge der ausfliessenden Flüssigkeit erhält man durch Summierung über den ganzen Querschnitt des Rohrs. Darnach ist, da jeder Querschnitt $2\pi\varrho\cdot d\varrho$ ist,

$$V = \frac{D\pi}{2\eta l}\int_0^r (r^2 - \varrho^2)\varrho d\varrho$$

$$V = \frac{D\pi\cdot r^4}{8\eta l} \text{ und } \eta = \frac{D\pi\cdot r^4}{8lV}.$$

Die Formel stimmt mit der empirischen von Hagen und Poiseuille überein, wenn man $C = \frac{\pi}{8}$ setzt. Ähnlich ist eine gleichzeitige Entwicklung von Hagenbach,[1]) die zu demselben Resultate führt. Hagenbach betrachtet daneben den Fall, dass die lebendige Kraft, mit welcher die Flüssigkeit das Rohr verlässt, gegen die durch Reibung verbrauchte Arbeit nicht verschwindet und findet, dass dann der Reibungskoeffizient η ein subtraktives Glied erhält,

$$\eta = \frac{D\pi r^4}{8lV} - \frac{sV}{2^{\frac{10}{3}}\pi g l}.$$

Darin bedeutet g die Intensität der Schwere, 980·9, und s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit. Die Herleitung würde zu weit führen. Praktisch empfiehlt es sich immer, das Glied durch Verringerung der Geschwindigkeit zum Verschwinden zu bringen, was leicht geschieht, da es dem Quadrat derselben proportional ist. Daraus ergiebt sich die Regel, dass es zweckmässiger ist, mit weiteren Röhren und geringerem Drucke zu arbeiten als umgekehrt.

3. **Ausführung von Reibungsbestimmungen.** Die experimentelle Anordnung der Versuche über Flüssigkeitsreibung in Röhren läuft darauf hinaus, dass man die Zeit ermittelt, welche zum Ausfluss bestimmter Flüssigkeitsvolume erforderlich ist, während ein konstanter Druck von gegebener Grösse einwirkt. Das Flüssigkeitsvolum wird in pipettenartig gestalteten Hohlräumen durch Marken bezeichnet, der Druck wird entweder durch komprimierte Luft hervorgebracht, die in einem so grossen Gefäss enthalten ist, dass die während des Versuchs erfolgende Ausdeh-

[1]) Pogg. 109, 385. 1860.

nung keine merkliche Druckveränderung erzeugt, oder man stellt Flüssigkeitssäulen von konstanter Höhe, etwa nach dem Prinzip der Mariotteschen Flasche dar. Die nachstehende, leicht verständliche Skizze giebt z. B. den von Wiedemann[1]) benutzten Apparat wieder. D ist die Druckvorrichtung, C die Kapillare.

Die Kapillarröhre ist bisher fast immer gerade und horizontal angeordnet worden, entsprechend den Bedingungen, unter welchen die Theorie entwickelt wurde. Wo es sich indessen nicht um absolute Bestimmungen handelt, sondern wie immer in der Stöchiometrie um relative, kann man ohne Fehler davon abgehen.

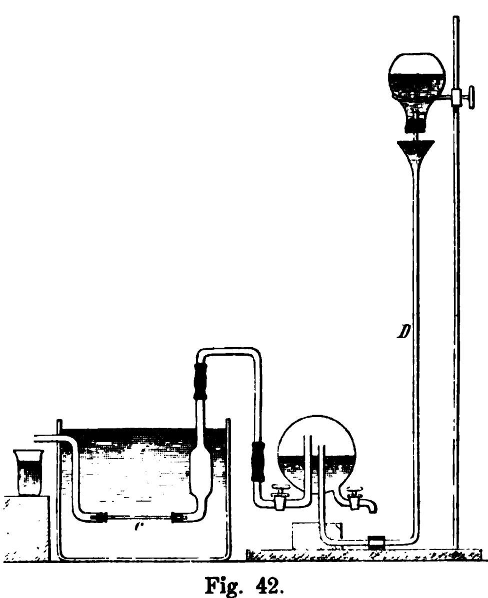


Fig. 42.

Die Frage, ob die Anwendung eines veränderlichen Druckes während des Versuches noch gestatte, den Reibungskoeffizienten η der Durchflusszeit gleicher Volume proportional zu setzen, ist bejahend zu beantworten. Im Falle der Druck durch das eigene Gewicht der Flüssigkeit hervorgebracht wird, haben wir $W = \frac{D\pi}{8\eta l} r^4$; von diesen Grössen sind W, r^4 und l konstant, D, η und t sind variabel, und zwar hat man für D zu setzen $s \cdot f(x)$, wo s das spezifische Gewicht und f(x) die Funktion darstellt, nach welcher sich der Druck mit der durchgeflossenen Menge x ändert. Diese Funktion ist nun, wie sie auch sonst beschaffen sein mag, jedenfalls für alle Flüssigkeiten in einem bestimmten Apparate dieselbe, wenn von diesen nur immer die gleichen Volume in den Apparat gebracht werden. Für die Zeit, in welcher das Flüssigkeitsvolum W durchfliesst, folgt somit der Ausdruck $W = \frac{\pi r^4}{8\eta l} t \cdot s \int_0^W df(x)$ und für irgend eine andere Flüssigkeit $W = \frac{\pi r^4}{8\eta' l} t' s' \int_0^W df(x)$, so dass $\eta : \eta' = ts : t's'$, d. h. die Reibungs-

[1]) Pogg. 99, 221. 1856.

koeffizienten verhalten sich wie die Produkte von Zeit und spezifischem Gewicht, wenn gleiche Volume der Flüssigkeiten unter eigenem Druck durch denselben Apparat strömen.

Der oben (S. 498) eingeführte Reibungskoeffizient η hat den Wert $\frac{D\pi r^4}{8lV}$, und giebt, wenn man die eintretenden Grössen in absoluten Einheiten (cm, g, Sec.) darstellt, den absoluten Reibungskoeffizienten. Ausser diesem Koeffizienten wird zuweilen ein anderer, die oben mit C bezeichnete Konstante des Poiseuilleschen Gesetzes benutzt, die sich von η nur durch den Faktor $\frac{\pi}{8}$ unterscheidet. Endlich dient vielfach der relative Reibungskoeffizient ϱ, den man erhält, indem man die Zeit des Durchflusses von destilliertem Wasser bei 0° gleich 100 setzt und die anderen Durchflusszeiten darauf bezieht. Letzteres Verfahren ist unter allen Umständen vorzuziehen, da die Ermittelung der Dimensionen des Apparates meist erhebliche Schwierigkeiten macht und viel geringere Genauigkeit gewährt, als die Bestimmung der Ausflusszeit.

Die Definition des Reibungskoeffizienten η ist oben durch die Bedingungen seiner Einführung gegeben. Wir setzten (S. 498) die Reibung proportional der relativen Geschwindigkeit der angrenzenden Teilchen $\frac{dv}{d\varrho}$ sowie proportional der Oberfläche q und hatten $k = \eta \cdot q \frac{dv}{d\varrho}$. Daraus ergiebt sich $\eta = \frac{k}{q} \cdot \frac{d\varrho}{dv}$ und wenn wir $q = 1$ und $d\varrho = dv$ setzen, $\eta = k$, d. h. der Reibungskoeffizient ist gleich derjenigen Kraft, welche erforderlich ist, zwei Schichten, deren Grösse gleich der Flächeneinheit ist, in der Zeiteinheit um ebenso viel aneinander zu verschieben, als ihre Entfernung beträgt.

4. **Stöchiometrische Beziehungen der Reibungskonstanten.** Die Aufsuchung gesetzmässiger Beziehungen zwischen der inneren Reibung und den chemischen Eigenschaften beginnt 1861 mit den Untersuchungen von Graham[1]). Weiter unten, wo Gemenge und Lösungen zur Besprechung gelangen, soll über diese Versuche berichtet werden; hier interessieren uns zunächst die Ergebnisse, welche reine Substanzen lieferten. Die homologen Alkohole gaben folgende Reihe:

Methylalkohol	63·0 (Wasser = 100)
Äthylalkohol	119·5
Amylalkohol	364·5

[1]) Phil. trans. 1861, 373. L. A. 123, 90. 1862.

Die homologen Ester:	Äthylformiat	51·1
	Äthylacetat	55·3
	Äthylbutyrat	75·0
	Äthylvalerat	82·7
Die homologen Säuren:	Essigsäure	128·0
	Buttersäure	156·5
	Valeriansäure	215·5

Überall steigt die Durchflusszeit mit dem Molekulargewicht. Ameisensäure scheint eine Ausnahme zu machen, sie ist aber nicht vollkommen wasserfrei untersucht worden.

Graham fasst das allgemeine Resultat seiner Untersuchung folgendermassen zusammen:

„Dass eine Beziehung besteht zwischen der Transpirabilität der Flüssigkeiten und ihrer chemischen Zusammensetzung ist wohl nach dem Vorangehenden als festgestellt zu betrachten. Diese Beziehung ist ähnlicher Art wie die zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung bestehende, welche von Kopp so gut festgestellt worden ist."

Weiter weist Graham darauf hin, dass von nächstem Interesse die Untersuchung der Transpirabilität homologer Substanzen sei; erst 1868 wurde diese Andeutung auf Landolts Veranlassung von L. Rellstab[1]) aufgenommen.

Das Material, mit welchem Rellstab seine Arbeiten ausführte, war in hohem Grade zuverlässig; es war dasselbe, an welchem Landolt seine optischen Studien (vgl. S. 431) gemacht hatte. Die Beobachtungen erstrecken sich über 32 organische Verbindungen und sind zwischen 10° und 50° ausgeführt. Das allgemeine Ergebnis der Untersuchung ist kein sehr befriedigendes; Regelmässigkeiten, die auf Gesetze hindeuten, lassen sich allerdings erkennen, doch gelingt es in keiner Weise, sie in allgemeiner Form festzustellen.

Die Fragen, welche Rellstab auf Grundlage seiner Untersuchung behandelt, beziehen sich zunächst auf die entsprechenden Temperaturen. Die Ausflusszeiten aller Stoffe ändern sich in dem Sinne, dass sie bei höheren Wärmegraden kleiner werden. Unter welchen Umständen sind nun dieselben vergleichbar, bei gleichen Temperaturen, oder, wie Kopp in anderen Fällen wahrscheinlich gemacht hat, bei Temperaturen gleicher Dampfspannung?

Die vorhandenen Beobachtungen gestatten nicht, diese Frage in umfänglicher Weise zu beantworten, da die Temperaturgrenzen jener zu

---

[1]) Inaug.-Diss. Bonn 1868.

enge sind; indessen liegen Andeutungen dahin vor, dass bei etwas höheren Temperaturen von gleicher Dampfspannung (Dampfspannungen über 4 cm) die Verhältnisse der Ausflusszeiten homologer Verbindungen konstant werden, und zwar natürlich ebenso, wenn man sie auf die Molekulargewichte oder auf gleiche Gewichte bezieht. Leider lässt sich, wie erwähnt, diese Andeutung nur innerhalb sehr beschränkter Grenzen verfolgen und somit die Frage, unter welcher Temperaturbeziehung die Vergleiche geführt werden müssen, nur vermutungsweise dahin entscheiden, dass es diejenigen sein könnten, bei welchen die Dampfspannungen gleich sind.

Musste so die fundamentale Frage unbeantwortet bleiben, so konnte natürlich von der Ermittelung allgemeiner Gesetze weiter keine Rede sein. In der That bestätigte sich zunächst die Beobachtung von Graham, dass die Ameisensäure eine grössere Durchflusszeit besitzt als die Essigsäure, und zwar sowohl in bezug auf gleiche Volume als auch auf Molekulargewichte. Auch hat Essigsäure bei gleichem Volum grössere Ausflusszeit als Propionsäure, während beim Vergleich der Molekulargewichte die Zahlen für Propionsäure etwas grösser sind. Erst bei den höheren Gliedern tritt die sonst meist stattfindende Regel auf, dass bei homologen Körpern dem grösseren Kohlenstoffgehalt die grössere Ausflusszeit entspricht.

Rellstab giebt angesichts dieser Schwierigkeiten die schärfere Durchführung der Vergleiche bei korrespondierenden Temperaturen auf und beschränkt sich auf Beobachtungen bei derselben Temperatur (50° C.); gleichzeitig werden alle Werte auf die Molekulargewichte der fraglichen Verbindungen bezogen; so gelangt er zu folgenden Sätzen:

„Für eine Differenz von CH_2 in der chemischen Zusammensetzung zeigen sämtliche Körper eine Zunahme der Ausflusszeit. Die Zunahme ist grösser für die wachsenden Alkohol- als für die wachsende Säureradikale.

„Eine Zunahme in der Transpirationszeit wurde in gleicher Weise konstatiert für eine Differenz von CH_2O, von H_2 und O.

„Eine Abnahme der Ausflusszeit wurde beobachtet für eine chemische Differenz von 1 At. C.

„Metamere Körper haben im allgemeinen ungleiche Ausflusszeiten. Dieselben nähern sich einander um so mehr, je übereinstimmender ihre Siedepunkte sind. Die grössere Zunahme für wachsende Alkoholradikale zeigt sich auch hier.

„Die Körper, die den Kohlenstoff zweifach gebunden enthalten, transpirieren langsamer, als Körper mit einfach gebundenem Kohlenstoff von gleichem Atomgewicht.

„Alle Zunahmen und Abnahmen der Transpirationsgeschwindigkeit korrespondieren mit der Zunahme und Abnahme des Siedepunktes, ohne jedoch eine einfache Funktion desselben zu sein.

„Aus den Transpirationsgeschwindigkeiten der vorderen Glieder einer homologen Reihe auf die eines späteren Gliedes zu schliessen, ist nur in bezug auf das Vorzeichen, nicht auf die Grösse des Zuwachses möglich.“

Somit bleibt der Wert von Rellstabs Arbeit auf die schon oben erwähnten Andeutungen und auf die Beschaffung des experimentellen Materials beschränkt, ein Schicksal, über das auch die alsbald zu besprechenden neuesten Arbeiten nicht hinausgekommen sind.

5. **Versuche von Přibram und Handl.** Gegen die ausführlichen Untersuchungen Rellstabs bedeuten die 1875 und 1876 veröffentlichten Bestimmungen von Guerout[1]) keinen Fortschritt. Er hat nur bei einer Temperatur beobachtet und zieht aus seinen Messungen den Schluss, dass bei homologen Alkoholen und Säuren die Durchflusszeit mit dem Molekulargewicht zunimmt; Ameisensäure macht eine Ausnahme. Die homologen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol und Xylol zeigen nahezu gleiche Ausflusszeiten, ebenso isomere Ester, welche aber sehr von denen der isomeren Säuren abweichen.

In sehr umfassender Weise haben in neuerer Zeit R. Přibram und A. Handl[2]) die Frage in Angriff genommen. Ihr Apparat ist nachstehend schematisch skizziert. In einem Wasserbade W, das aus einem Reservoir gespeist wird, hängt die Uförmige Capillare c, die an beiden Enden weitere Röhren mit ringförmigen Marken trägt. Die Schenkel kommunizieren mit zwei Dreiweghähnen und weiter mit dem Kreuzstück k, welches ausserdem einerseits mit einem Wassermanometer M, andererseits mit der Druckvorrichtung verbunden ist. Indem man das obere Gefäss als Mariottesche Flasche einrichtet und die untere Ausflussöffnung oberhalb der Wasserfläche verlegt, erlangt man einen völlig konstanten Druck.

Beim Versuch wird die Flüssigkeit in einen Schenkel des U-rohres gefüllt, etwa in den linken. Man stellt mittelst des Hahnes 1 die Verbindung mit dem Druckapparat her, während der Hahn 2 den anderen Schenkel nach aussen frei macht und den Arm des Kreuzstückes abschliesst. Mit der Sekundenuhr wird der Durchgang des Meniskus bei den Marken a und b beobachtet, woraus sich die Ausflusszeit ergiebt. Durch Wechselstellung der Hähne kann jetzt die Bewegungsrichtung um-

[1]) C. rend. 81, 1025 und 83, 1291. [2]) Wien. Sitzungsber. 1878, Juni, 1879, Juni, und Monatsh. f. Chem. II, 643. 1881.



gekehrt und der Versuch wiederholt werden. Der Deutlichkeit wegen ist die Durchflussvorrichtung dem Druckapparat und Manometer gegenüber etwa in doppelter Grösse gezeichnet worden.

Die allgemeinen Resultate, zu denen die Autoren gelangen, sind die folgenden:

Zunächst muss die Frage beantwortet werden, wie die Vergleiche zu führen sind. Die Reibungskoeffizienten gelten ihrer Definition gemäss für gleiche Volume; sollen die Rechnungen für diese oder für Molekularvolume geführt werden? Sodann sind die Koeffizienten in hohem Masse von der Temperatur abhängig; unter welchen Umständen ist die Reibung vergleichbar, bei gleichen Temperaturen oder etwa bei solchen gleicher Dampfspannungen, wie Kopps Volume? Graham hatte in seiner grundlegenden Arbeit bereits darauf hingewiesen, dass die Siedepunkte und Transpirationszeiten in genauer Beziehung zu stehen scheinen. Rellstab suchte, wie oben erwähnt, diese Beziehung zu prüfen, kam aber zu negativen Resultaten. Přibram und Handl entscheiden diese Fragen gleichfalls nicht; sie geben ihre Beobachtungen sowohl für gleiche wie für in molekularem Verhältnis stehende Volume und führen die Vergleiche bei gleicher Temperatur durch, wobei sich im allgemeinen herausstellt, dass etwaige Gesetzmässigkeiten bei höheren Temperaturen klarer heraustreten, als bei niederen.

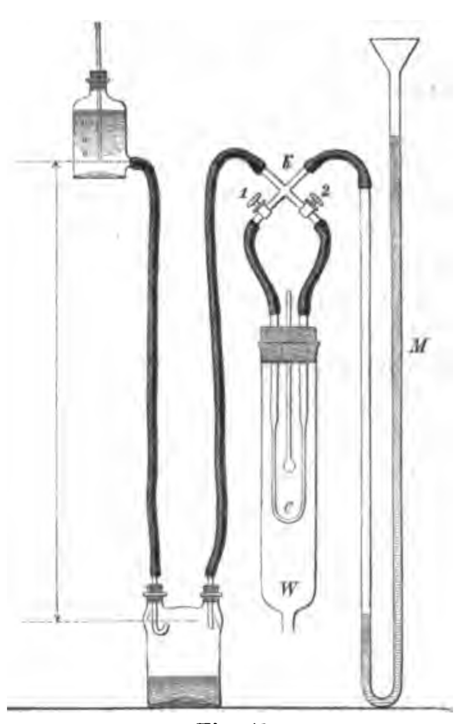


Fig. 43.

Ich gebe das sehr umfängliche Zahlenmaterial, das keinen Auszug gestattet, nicht wieder, sondern nur die allgemeinen Resultate, zu denen die Verfasser gelangen.

Sie vergleichen zunächst solche Stoffe, die durch Substitution von Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod und Nitryl (NO_2) entstanden sind. Versuche an Benzol, Chlor und Nitrobenzol, Toluol, Chlor-, Nitrobenzol

und Benzylchlorid, an Äthylenchlorid und -bromid, an Propylchlorid, -bromid und -jodid zeigen übereinstimmend, dass sowohl die spezifische (auf gleiche Volume bezogene) wie molekulare (auf molekulare Mengen bezogene) Reibung mit dem Eintritt von Chlor, Brom, Jod und Nitryl in steigendem Masse zunimmt.

Was die isomeren Ester betrifft, so lässt sich die von Guerout aufgestellte Beziehung, dass ihre Reibung gleich sei, nur als Näherungsregel von beschränkter Anwendbarkeit auffassen, und zwar gilt dies ebenso für die spezifische wie für die molekulare Reibung. Zwei Ester zeigen um so grössere Übereinstimmung, je näher die Zahlen der Kohlenstoffatome im Radikal der Säure und des Alkohols stehen; sind beide Zahlen verschieden, so hat der Ester mit höherem Alkoholradikal grössere Reibung als der isomere mit höherem Säureradikal. Beruht die Isomerie nicht auf dem einfachen Austausch der Radikale der Säure und des Alkohols, sondern sind diese selbst verschieden konstituiert (normale und Isoverbindungen), so hat die Verbindung mit normalem Radikal stets grössere Reibung (Äthylnormalbutyrat $>$ Äthylisobutyrat).

Letzterer Satz ist indessen nicht allgemein; es folgen ihm die Ester, Aldehyde, Propylalkohole bei 50°, Nitropropane, Buttersäuren und Butyljodide. Entgegengesetztes Verhalten zeigen die Propylhalogene, Butylalkohole und Nitrobutane.

Das von Graham beobachtete Ansteigen der Reibung mit dem Molekulargewicht findet sich bestätigt, und zwar lässt sich das Gesetz aussprechen, dass bei homologen Reihen die Reibung proportional dem Molekulargewicht zunimmt. Wiederum ist diese Beziehung bei höherer Temperatur viel besser ausgesprochen als bei niederer. Bei den folgenden Verbindungen Chlorpropyl, Bromäthyl, Brompropyl, Jodäthyl, Jodpropyl ist der Einfluss, den die Erhöhung des Molekulargewichtes durch den Eintritt von CH_2 hat, numerisch gleich dem, welchen der Übergang von Cl zu Br und J mit sich bringt, so dass sich die spezifische Reibung Z aller 5 Substanzen durch die Gleichung $Z = 2 + 0 \cdot 15\,m$, wo m das Molekulargewicht bedeutet, wiedergeben lässt. Für eine Reihe entsprechender Isoverbindungen gilt eine ähnliche Regel, wenn auch nicht so genau. Dabei macht sich die Bemerkung geltend, dass die Reibungskonstanten der beiden Reihen sich mit steigender Temperatur nähern; die Wärme verwischt also den Einfluss der Konstitution.

Gleiches ergiebt die Untersuchung der homologen Alkohole und Ester; bei den Säuren zeigen sich dagegen die von Graham bereits bemerkten Ausnahmen für Ameisen- und Essigsäure, während Propion-, Butter- und Valeriansäure eine dem Molekulargewicht proportionale Zunahme haben.

Wie man sieht, ist die stöchiometrische Ausbeute dieser Arbeiten nicht glänzend zu nennen. Es ist nach dem Gang der vorliegenden Zahlen indessen in hohem Grade wahrscheinlich, dass sich einfache Beziehungen ergeben werden, wenn man die Reibungskoeffizienten bei den Siedetemperaturen der betreffenden Substanzen vergleicht. Es scheint, dass unter diesen Bedingungen die Ausflusszeiten gleicher Gewichte analoger Verbindungen nahezu im Verhältnis ihrer Molekulargewichte stehen. Eine Untersuchung in diesem Sinne wäre um so lohnender, als in dem oben beschriebenen Apparate ohne Schwierigkeit die Flüssigkeiten durch ihren eigenen Dampf auf die gewünschte Temperatur gebracht werden können.

6. **Reibungskonstanten von Gemengen.** Neben den Untersuchungen über die Reibung einheitlicher Flüssigkeiten läuft seit Girard (1816) eine Reihe ähnlicher Forschungen über Lösungen und Gemenge. Girard sowie später Poiseuille unterwarfen verschiedene Salzlösungen dem Versuche, ohne auf stöchiometrische Gesichtspunkte Rücksicht zu nehmen; es treten solche erst in der erwähnten Arbeit von Graham auf.

Zu einem eindringenden Verständnis des Verhaltens von Lösungen und Gemengen wäre vor allen Dingen eine Untersuchung darüber erforderlich, wie die Reibungsgrössen gemengter Flüssigkeiten von denen ihrer Bestandteile abhängig sind. Eine solche Untersuchung liegt noch nicht vor, wie denn überhaupt keine irgendwie fassbaren Beziehungen der Reibungsgrössen zu anderen, besser bekannten Eigenschaften der Flüssigkeiten[1]) erkannt sind. Auch fehlt es noch ganz an Versuchen, durch konstruierbare mechanische Vorstellungen in das Wesen der Flüssigkeitsreibung einzudringen, um wenigstens hypothetische Gesichtspunkte für eine entsprechende Untersuchung zu gewinnen.

Bei Graham finden wir in bezug auf Gemenge nur eine Erweiterung der Beobachtung von Poiseuille, dass das Verhältnis zwischen Alkohol und Wasser, welches beim Vermischen die grösste Kontraktion zeigt, auch das Maximum der Durchflusszeit besitzt. Für Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Buttersäure und einigermassen auch für Ameisensäure wird nachgewiesen, dass ihre wässerigen Lösungen gleichfalls solche Reibungsmaxima aufweisen, welche zudem bei Verhältnissen liegen, die auch anderweit durch besondere physikalische Eigenschaften charakterisiert sind und einfachen Beziehungen der Molekulargewichte entsprechen, wie $H_2SO_4 + H_2O$, $2\,HNO_3 + 3\,H_2O$, $C_2H_4O_2 + H_2O$ u. s. w. Weitere Untersuchungen über Flüssigkeitsgemenge liegen nicht vor.

---

[1]) Die vermuteten Beziehungen zu den galvanischen Leitungsvermögen bei wässeriger Salzlösung dienen nicht zur Aufklärung des Wesens der Flüssigkeitsreibung, sondern umgekehrt zu der des Leitungsvermögens.



Verhältnismässig besser gepflegt ist der auf Salzlösungen bezügliche Teil. Schon 1856 hat G. Wiedemann die innere Reibung einiger Salzlösungen mit Beziehung auf ihre elektrische Leitungsfähigkeit untersucht. Später hat Schultze in Rostock einige Untersuchungen veranlasst.[1] Mir liegt nur die Arbeit von Hübener vor, welcher die Ausflusszeiten „gleich konzentrierter", d. h. gleich dichter Salzlösungen untersuchte. Er konstatierte, dass bei solchen Lösungen die Ausflusszeit um so grösser ausfällt, je kleiner das Molekulargewicht des gelösten Salzes ist. Beim Vergleich der Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium von 1·1058 spez. Gew. fand er das „nahezu überraschende" Resultat, dass beide Verhältnisse umgekehrt proportional waren, eine Thatsache, die nichts Wunderbares hat, da das Verhältnis der Ausflusszeiten derartiger Lösungen von gleichem spezifischen Gewichte je nach der Konzentration innerhalb weiter Grenzen veränderlich ist.

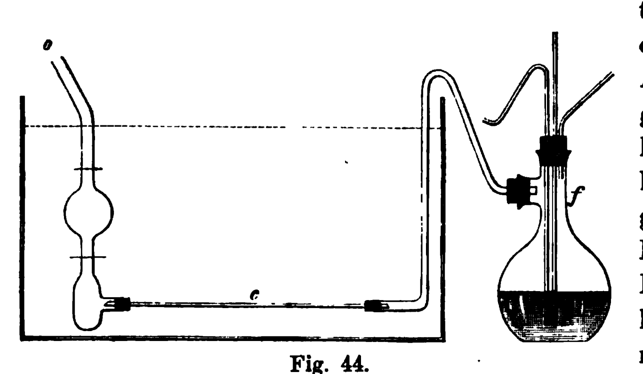


Fig. 44.

Im Jahre 1876 nahm auf G. Wiedemanns Veranlassung A. Sprung die Frage nach der inneren Reibung wässeriger Salzlösungen in umfänglicher Weise auf, indem er verschieden starke Lösungen von 21 Kali-, Natron-, Ammoniak-, Lithium-, Baryum-, Strontium- und Magnesiumsalzen zwischen 0° und 60° durch ein Kapillarrohr drückte. Vorstehende Skizze zeigt seinen Apparat ohne die Druckvorrichtung, welche er von Wiedemann (vgl. S. 500) beibehält. Bei o wirkt die komprimierte Luft, c ist das Kapillarrohr, f eine Spritzflasche, in welcher das Durchgeflossene gesammelt wird. Die taschenförmige Erweiterung unter der Messkugel dient dazu, etwaige Staubteilchen anzusammeln, welche das Rohr verstopfen oder verengen würden.

In gleicher Weise haben später Slotte[2]) und J. Wagner[3]) Lösungen anderer Salze untersucht.

---

[1]) Schlie, Inaug.-Diss. Rostock 1869 und Hübener, Pogg. 150, 248. 1873.

[2]) Wied. 14, 13. 1881.

[3]) Inaug.-Diss. Leipzig 1883.

Diese sehr zahlreichen Bestimmungen lassen sich für stöchiometrische Zwecke kaum verwerten. Zwar bestätigt sich im allgemeinen der Satz von Hübener, dass bei Lösungen, welche gleiche Prozente analoger Salze enthalten, die Reibung um so grösser ist, je geringer das Molekulargewicht des Salzes ist, doch kommen auch Ausnahmen vor, insbesondere bei den Sulfaten. Beim Vergleich äquivalenter Salzlösungen fand Wagner für Kobalt- und Nickelsulfat gleiche Reibung, ebenso für Zink- und Magnesiumsulfat, sonst liessen sich einfache Beziehungen nicht erkennen.

Neuntes Kapitel. Diffusion und Osmose.

1. **Älteste Beobachtungen.** In seinem, um die zweite Hälfte des vorigen Jahrhunderts in hohem und wohlverdienten Ansehen stehenden Lehrbuche der Physik beschreibt der Abbé Nollet den Versuch, dass ein mit Weingeist gefülltes und mit tierischer Blase dicht verbundenes Glas, wenn es unter Wasser getaucht wird, seinen Inhalt vermehrt, so dass die Blase sich mehr und mehr vorwölbt und unter Umständen schliesslich berstet. Der Versuch blieb lange unbeachtet und vergessen und wurde erst 1815 wieder von F. Parrot[1]) an das Licht gezogen. Parrot schrieb die Erscheinungen einer besonderen Kraft zu, die er „Affinität erster Art“ nannte; er erkannte, dass sie ganz allgemeiner Natur ist, indem alle in einander löslichen Flüssigkeiten, wenn sie sich berühren, das Bestreben zeigen in einander zu „wandern“, bis sie sich vollständig gleichförmig verteilt haben. Auch stellte er fest, dass die von Nollet angewandte Blase für die Wirkung selbst nicht notwendig ist, indem sie bei freier Berührung der Flüssigkeiten noch besser vor sich geht. Die grosse Bedeutung dieser Erscheinungen für die Vorgänge im lebenden Organismus entging ihm gleichfalls nicht.

Diese zweite Entdeckung genügte indessen noch nicht, um die Thatsache zum Gemeingute der Wissenschaft zu machen. In Deutschland entdeckte sie N. W. Fischer[2]) zum dritten, in Frankreich Dutrochet[3]) zum vierten Male, und nun erst beteiligten sich mehrere Forscher an der Untersuchung der hierhergehörigen Erscheinungen.

---

[1]) Gilb. 51, 318. 1815.
[2]) Gilb. 72, 300. 1822.
[3]) A. ch. ph. 35, 393. 1827.

Das meiste Interesse erregte von vornherein die Thatsache, dass Niveauänderungen auftraten, wenn zwei verschiedene Flüssigkeiten, etwa Salzlösungen und Wasser, durch tierische Blase getrennt, in Berührung standen. Für dieselben war allerdings das Vorhandensein der Membran wesentlich, und die älteren Forscher, ausser den genannten noch Magnus[1]), Jerichau[2]), Brücke[3]), Liebig[4]), Vierordt[5]), Jolly[6]), Ludwig[7]), beschränkten sich ausschliesslich auf Versuche mit solchen, obwohl bereits Parrot die einfachere Form der freien Diffusion kennen gelehrt hatte.

2. **Versuche von Graham.** Erst Graham[8]) griff wieder auf die einfache Versuchsanordnung zurück, nach welcher die Flüssigkeiten ohne fremden Zwischenkörper in direkte Berührung gebracht werden. Sein Verfahren war äusserst einfach. Weitmündige Gläser von etwa 200 g Inhalt, deren Öffnungen gleich weit und eben geschliffen waren, von der Form der gewöhnlichen Pulvergläser, wurden bis etwa 2 cm unter der Öffnung mit den zu untersuchenden Salzlösungen gefüllt. Alsdann wurde vorsichtig Wasser über die Lösung geschichtet, bis das Glas gefüllt war, dasselbe in einen gläsernen Cylinder gestellt und nun Wasser in den letzteren gegossen, bis dieses etwa 3 cm über dem Glase stand; dazu war ungefähr 1 Liter Wasser erforderlich. Das Ganze wurde nun längere Zeit an einem ruhigen, mässig warmen Orte sich selbst überlassen. Um den Versuch abzuschliessen, deckte Graham die abgeschliffene Öffnung des inneren Glases mit einer Platte zu, entfernte dieses aus der Lösung und bestimmte in der äusseren Flüssigkeit die Menge des ausgewanderten oder diffundierten Stoffes. Es ergab sich zunächst, dass diese von der Natur der diffundierenden Substanz in hohem Masse abhängig war; Säuren gingen z. B. etwa doppelt so schnell über als neutrale Salze, und letztere je nach ihrer Natur in sehr wechselnden Verhältnissen.

Die Menge diffundierter Substanz fand sich bei verschieden konzentrierten Lösungen nahezu proportional dem Gehalt der ursprünglichen Lösung; so gaben 4 Chlornatriumlösungen, die auf 100 Wasser 1, 2, 3 und 4 Kochsalz enthielten, nach 8 Tagen 2·78, 5·54, 8·37 und 11·11

---

[1]) Pogg. 10, 160. 1827.

[2]) Pogg. 34, 613. 1835.

[3]) Pogg. 58, 77. 1843.

[4]) Über einige Ursachen der Säftebewegung im tierischen Organismus. Braunschweig 1848.

[5]) Pogg. 73, 519. 1848.

[6]) Pogg. 78, 261. 1849.

[7]) Pogg. 78, 307. 1849.

[8]) L. A. 77, 56 u. 129. 1851; ib. 80, 197. 1851.

Gramm in der Aussenflüssigkeit, Mengen, deren Verhältnis wie 1:1·99: 3·01:4·00 steht. Die Temperatur beeinflusst die Diffusionsgeschwindigkeit in ziemlich hohem Masse; eine Lösung von 4 Proz. Kochsalz gab bei 4°2 in 8 Tagen 10·00, bei 19°4 dagegen 13·60 Gr. ab.

Wenn zwei Salze gleichzeitig der Diffusion unterworfen wurden, so wanderten beide ziemlich unabhängig von einander in demselben Masse, wie sie ohne die Gegenwart des anderen gewandert wären. Dadurch ergaben sich, wenn die beiden Salze sehr ungleiche Diffusionsgeschwindigkeiten besassen, unter Umständen weitgehende Trennungswirkungen. Namentlich zeigten sich dieselben auffällig bei solchen Salzen, die durch Wasser zersetzt werden, wie saures Kaliumsulfat, Alaun u. dgl.; indessen gehören die Einzelheiten dieser Versuche an einen anderen Ort.

Eine etwas abgeänderte Fragestellung in bezug auf den gegenseitigen Einfluss der Salze bei der Diffusion war die, ob ein Salz in die Lösung eines anderen ebenso diffundieren kann, wie in reines Wasser. Der Versuch ergab keinen merklichen Unterschied. So traten aus einer vierprozentigen Lösung von Natriumcarbonat während 8 Tagen in reines Wasser 9·06 Gr. über, in eine gleichfalls vierprozentige Kochsalzlösung unter gleichen Umständen 8·82 und 9·10 Gr., also nahezu gleiche Mengen. In einzelnen Fällen schien eine kleine Verzögerung stattzufinden, sie wurde indess nicht genau festgestellt.

Grahams Versuche, die relativen Mengen der unter gleichen Umständen diffundierenden Salze zu bestimmen, teile ich nicht in ihren Einzelheiten mit, da sie ihrer Anordnung gemäss nur beiläufige Werte geben konnten. Der Autor kommt zu dem Resultat, dass die in gleichen Zeiten diffundierenden Mengen chemisch ähnlicher Salze, wie Chlorkalium und Chlorammonium, von Kaliumnitrat und Ammoniumnitrat etc. sehr nahe oder vollständig gleich sind; eine andere Gruppe von Salzen, die Sulfate, Carbonate etc. derselben Basen zeigt unter sich Übereinstimmung, dagegen Abweichungen von den erstgenannten Salzen.

3. **Ficks Theorie der Diffusion.** Um zu einem Verständnis der im Verlaufe des Diffusionsvorganges auftretenden Erscheinungen zu gelangen, stellte A. Fick[1]) vermutungsweise den Satz auf, dass die Salzmenge, welche durch einen gegebenen Querschnitt diffundiert, dem Unterschiede der Konzentrationen zweier unendlich nahe an einander liegender Querschnitte oder dem Konzentrationsgefälle proportional sei. Die formale Analogie, welche diese Annahme mit der über die Verbreitung der Wärme in einem Körper von Fourier

[1]) Pogg. 94, 59. 1855.



gemachten hat, gab Fick die Möglichkeit, die von dem letztgenannten Mathematiker sehr vollständig und sorgsam ausgearbeitete Theorie der Wärmeleitung direkt auf die Diffusionserscheinungen zu übertragen, indem er statt Temperatur Konzentration und statt Wärmemenge Salzmenge setzt. Für den Fall, dass der Vorgang nur nach einer Richtung stattfindet, so dass in jeder zu dieser Richtung senkrechten Ebene an allen Punkten derselbe Zustand herrscht, wird derselbe durch die Differentialgleichung ausgedrückt:

$$\frac{dy}{dt} = -k\left(\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{1}{Q}\cdot\frac{dQ}{dx}\cdot\frac{dy}{dx}\right).$$

In derselben bedeutet x die Richtung der Diffusion, y die Konzentration, Q den Querschnitt und t die Zeit; k ist die Diffusionskonstante, die Zahl, welche angiebt, wieviel Salz in der Einheit der Zeit durch die Einheit des Querschnitts geht, wenn auf die Strecke Eins der Konzentrationsunterschied Eins herrscht; das negative Zeichen bedeutet, dass der Strom in der Richtung der kleineren Konzentrationswerte verläuft. Im Falle der Querschnitt nicht von x abhängt, wenn das Diffusionsgefäss also ein Prisma oder ein Cylinder ist, wird $\frac{dQ}{dx} = 0$ und die Gleichung reduziert sich auf

$$\frac{dy}{dt} = -k\cdot\frac{d^2y}{dx^2}.$$

Ist endlich ein stationärer Zustand eingetreten, d. h. wird an zwei Stellen des Diffusionsgefässes die Konzentration andauernd konstant erhalten, und ist genügend Zeit verflossen, so ist die Konzentration nicht mehr von der Zeit abhängig; wir haben alsdann $\frac{dy}{dt} = 0$ und daher

$$k\frac{d^2y}{dx^2} = 0,$$

woraus $\frac{dy}{dx} = a$ und $y = ax + b$ folgt, wo a und b die Integrationskonstanten sind, die aus den Versuchsbedingungen bestimmt werden müssen.

Alle diese Gleichungen gestatten eine Prüfung des Fickschen Grundgesetzes. Die Messungen, welche der Autor selbst angestellt hat, sind nur wenig genau und ohne Einzelheiten mitgeteilt, so dass ich über sie nicht berichte; die Bemühungen anderer Autoren haben gezeigt, dass genaue Diffusionsversuche zu den schwierigsten Aufgaben der messenden Physik gehören.

4. **Experimentelle Prüfung des Diffusionsgesetzes.** Durch die folgende Versuchsanordnung suchte Beilstein[1]) unter der Leitung Jollys einen möglichst einfachen Diffusionsvorgang zu verwirklichen. Ein U-förmig gekrümmtes Rohr war dicht über der Biegung horizontal abgeschnitten und eben geschliffen; der längere Schenkel war oben eingezogen und mit einem eingeschliffenen Stopfen versehen. Diese Vorrichtung wurde mit Salzlösung gefüllt in einer Platte befestigt und an derselben in ein mit reinem Wasser gefülltes Gefäss getaucht. Die Anordnung sollte bezwecken, dass die durch Diffusion erfolgende Verdünnung alsbald den ganzen Inhalt des Gläschens gleichförmig ergriff, indem die zunächst an der freien Oberfläche verdünnte Lösung sich an der Umbiegungsstelle vermöge ihres geringeren spezifischen Gewichts an das obere Ende des Glases begab und durch die dort befindliche konzentriertere Lösung ersetzt wurde. Beilstein glaubte daher, dass zu jeder Zeit während der Diffusion eine gleichförmige Konzentration im ganzen Gläschen herrsche; indessen trifft die Überlegung für den unteren Teil der Biegung jedenfalls nicht zu. Setzt man das indessen in erster Annäherung voraus, so kann man auf Grundlage des Fickschen Elementargesetzes den Vorgang durch folgende Gleichung ausdrücken: Ist y die Konzentration, d. h. die Salzmenge auf 1 g Wasser im Gläschen, so ist nach dem Elementargesetz die Diffusionsgeschwindigkeit $\frac{dy}{dt}$ proportional der Konzentrationsdifferenz, letztere aber ist gleich der Konzentration y selbst, da die Aussenflüssigkeit reines Wasser ist, und, weil die diffundierte Salzlösung sich alsbald auf den Boden des Gefässes senkt, auch während des Versuches bleibt. Wir haben daher

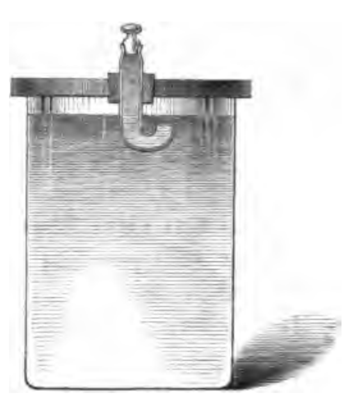


Fig. 45.

$$\frac{dy}{dt} = -k \cdot c \cdot y,$$

wo, wie früher, k die Diffusionskonstante und c eine Konstante ist, die von der Form des Gefässes, insbesondere vom Querschnitt der Öffnung abhängt. Integriert man, so ist zu beachten, dass für $t = 0$ die ursprüngliche Konzentration, die wir y_0 nennen wollen, einzuführen ist, alsdann folgt

[1]) L. A. 99, 165. 1856.

$$\lg y_0 - \lg y = kct.$$[1]

So fand Beilstein, dass eine Salpeterlösung von 2 Proz. nach 24 Stunden 1·3052, nach 48 Stunden 0·8346 Proz. enthielt. Die betreffenden Logarithmen sind 0·3010 — 2, 0·1155 — 2 und 0·9215 — 3 und ihre Differenzen 0·1855 und 0·3795, die sich verhalten wie 1:2·046 statt wie 1:2. Ähnlich gab eine vierprozentige Lösung (Wasser = 100) nach 24 Stunden 2·5437, nach 48 Stunden 1·6483 Proz., woraus die Differenzen der Logarithmen 0·1966 und 0·3852 folgen, deren Verhältnis 1:1·960 ist. Beilstein hat 10 Salze untersucht und bei allen gefunden, dass die zweite Differenz etwas kleiner ausfiel, als nach der Theorie zu erwarten war. Er glaubte daher aussprechen zu müssen, dass das Gesetz von Fick nicht richtig sei, indessen wiesen alsbald Th. Simmler und H. Wild[2]) darauf hin, dass diese Abweichung wohl in der nicht strengen Voraussetzung der vollkommenen Gleichmässigkeit im Diffusionsgläschen ihre Ursache haben kann.

In derselben Abhandlung entwickeln die letztgenannten Autoren mehrere Methoden zur Bestimmung der Diffusionskonstanten, ohne indessen experimentelles Material beizubringen. Sie integrieren die Differentialgleichung für den Fall, dass in ein grosses Gefäss mit Wasser ein cylindrisches Diffusionsglas, welches die Salzlösung enthält, gesenkt wird, in dessen Inhalt nach dem Versuch der nachbleibende Salzanteil bestimmt wird; ferner für den Fall, dass zwei Gefässe von gleichem Querschnitt, das untere mit Salzlösung, das obere mit Wasser gefüllt, über einander gesetzt werden, wobei es sich vorteilhaft erwies, beiden gleiche Höhe zu geben.

Eine dritte Methode skizzieren die Verfasser, indem sie sich das Gefäss prismatisch denken und die Konzentration in jeder Schicht durch den Brechungskoeffizienten derselben zu messen vorschlagen. Auch würde der ganze Diffusionszustand in einem bestimmten Augenblicke übersichtlich zu beobachten sein, wenn man ein Bild eines Pendelfadens durch ein solches Prisma hindurch erzeugte; die Verschiebungen der Geraden würden dann ein Mass für die Konzentration an jeder Stelle sein.

Ich teile die Resultate der entsprechenden Rechnungen nicht mit, da sie, soweit sie später benutzt wurden, an den betreffenden Stellen angeführt werden sollen.

Ähnlich dem letzten von Simmler und Wild angegebenen Verfahren war eine Anordnung, welche gleichzeitig und unabhängig von Hoppe-

---

[1]) Die viel verwickeltere Gleichung Beilsteins unterscheidet sich prinzipiell nicht von der obigen.

[2]) Pogg. 100, 217. 1857.



Seyler[1]) und E. Voit[2]) erfunden und benutzt wurde. Ich berichte nur über die letztere Untersuchung, da nur ihr eine methodische Bedeutung zukommt. Es diffundierten in einem aus Spiegelplatten zusammengesetzten parallelepipedischen Gefässe gleiche Volume Zuckerlösung und Wasser gegen einander; der Zuckergehalt in jeder Schicht wurde beobachtet, indem die beiden Teile eines Dubosc-Soleilschen Saccharimeters, welche am Schlitten eines Kathetometers befestigt waren und das Diffusionsgefäss einschlossen, in verschiedenen Höhen fixiert wurden; die Messung liess sich dann wie gewöhnlich ausführen.

Für eine derartige Anordnung haben Simmler und Wild folgende Formel entwickelt:

$$y = \frac{y_0}{2} + \frac{2y_0}{\pi} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{(-1)^p}{2p+1} \cos \frac{2p+1}{H} \pi x \cdot e^{-\left(\frac{2p+1}{H}\pi\right)^2 kt}$$

y_0 ist wie früher die anfängliche Konzentration, y die variable zur Zeit t; H bedeutet die Höhe des Gefässes, x die Höhe, in welcher beobachtet wird[3]) (von oben nach unten gerechnet) und p nimmt alle ganzzahligen Werte von 0 bis ∞ an. Aus dieser unendlichen Reihe, die übrigens schnell konvergiert, k zu berechnen, ist ziemlich unbequem. Stellt man aber die Beobachtungen in den Höhen $x = \frac{1}{6} H$ und $x = \frac{5}{6} H$ an, so wird das zweite Glied, in dem $p = 1$, gleich Null, da unter dem Cos. der Wert $\frac{\pi}{2}$, resp. $\frac{5\pi}{2}$ erscheint. Das dritte Glied kann ohne bemerklichen Fehler vernachlässigt werden, ebenso die folgenden, so dass wir für k einen geschlossenen Ausdruck haben:

$$k = \frac{H^2}{\pi^2 t} \left\{ \log \frac{2\sqrt{3}}{\pi} - \lg\left(1 - \frac{2y_1}{y_0}\right) \right\}$$

wo y_1 die in der Höhe $\frac{1}{6} H$ zur Zeit t gemessene Konzentration bedeutet. Noch einfacher wird der Ausdruck, wenn man zwei Beobachtungen zur Zeit t und $2t$ kombiniert. Bezeichnet man die Konzentration in der Höhe $\frac{1}{6} H$ zur Zeit $2t$ mit y_1' und setzt $y_m = \frac{y_0}{2}$, so folgt

$$k = \frac{H^2}{\pi^2 t} \lg \frac{y_m - y_1}{y_m - y_1'}.$$

Die Berechnung nach diesen Formeln gab Resultate, aus welchen die Diffusionskonstante innerhalb weitester Grenzen variabel erschien; die Zahlen für k schwankten zwischen 0·45 bis 0·16. Indessen erkannte

---

[1]) Med.-chem. Unters. Berlin 1866. [2]) Pogg. 130, 227 u. 393. 1867.

[3]) e ist wie immer die Basis der natürlichen Logarithmen, π die Zahl 3·1415.

Voit, dass das nicht von der Ungenauigkeit des Fickschen Grundgesetzes herzurühren brauchte. Es erwies sich nämlich, dass die Gehaltsbestimmung mittelst des Saccharimeters in einer diffundierenden Zuckerlösung unstatthaft ist; die Werte werden immer viel zu klein erhalten, und erst nach 50 Tagen, als die Konzentrationsunterschiede sich zum grossen Teil ausgeglichen hatten, konnten erträgliche Messungen gewonnen werden. Die Schilderung des Weges, auf welchem Voit zu dieser Überzeugung gelangte, würde hier zu weit führen; eine Erklärung derselben hat er nicht angedeutet. Eine solche ist erst im Jahre 1878 von Stefan[1]) gefunden worden, indem derselbe zeigte, dass eine Flüssigkeit, deren Brechungskoeffizient von unten nach oben abnimmt, ähnlich wie ein Prisma mit oben befindlicher brechender Kante und gleichzeitig wie eine Cylinderlinse wirkt; ein horizontal eintretender Lichtstrahl bleibt nicht horizontal, sondern wird abgelenkt. Dadurch wird aber die Diffusionskonstante ganz fehlerhaft.

Unter diese Kritik fallen auch die Versuche von Johannisjanz[2]), die nach einer der von Simmler und Wild vorgeschlagenen optischen Methode mit einer zweckmässigen Abänderung ausgeführt sind. Da sie keine richtigen Werte geben konnten, so kann ihre Besprechung unterlassen werden.

5. **Versuche von H. F. Weber.** Von den Untersuchungen, über die bisher berichtet worden ist, hat keine zu einem sicheren Resultat geführt; erst der neuesten Zeit verdanken wir eine Arbeit, welche die fast ein Vierteljahrhundert lang unentschieden gebliebene Frage nach der Gültigkeit des von Fick aufgestellten Grundgesetzes der Diffusion in einem speziellen Falle mit aller Schärfe endgültig und zwar wesentlich in bejahendem Sinne beantwortete.

Das Problem ist von H. F. Weber[3]) mit Hülfe eines neuen Messprinzips gelöst worden. Tauchen zwei Zinkplatten in zwei verschieden konzentrierte Lösungen von Zinksulfat ein, die unter sich durch eine poröse Wand oder dgl. in Verbindung stehen, so entsteht zwischen den Platten eine elektromotorische Kraft, die bei geringeren Konzentrationsunterschieden dieser selbst proportional ist. Weber hat nun in ein cylindrisches Gefäss, dessen Boden von einer ebenen amalgamierten Zinkplatte gebildet wurde, zunächst eine konzentrierte Lösung von Zinksulfat gethan, dieselbe mit einer verdünnten Lösung desselben Salzes überschichtet und auf die Oberfläche der letzteren eine zweite ähnliche Zinkplatte mit Hülfe

---

[1]) Beibl. 1879, 571 aus Wien. Ber. 78. [2]) Wied. 2, 24. 1877. [3]) Wied. 7, 469 u. 536. 1879.

einer passenden Parallelführung herabgesenkt. Die elektromotorische Kraft, welche zwischen beiden Platten entstand, war ein Mass des Konzentrationsunterschiedes; wie dieser sich allmählich durch Diffusion ausglich, nahm die elektromotorische Kraft ab.

Der Ansatz des Fickschen Elementargesetzes führt bei der geschilderten Anordnung wie immer auf unendliche Reihen, deren Koeffizienten durch passende Kunstgriffe teilweise zum Verschwinden gebracht werden können; für etwas grössere Werte der Zeit werden die noch übrigen Glieder numerisch so unbedeutend, dass das erste Glied genügt. Alsdann wird, wenn man für die Konzentrationsdifferenzen die proportionalen elektromotorischen Kräfte E einführt, der Verlauf der letzteren in der Zeit gegeben durch

$$E = A e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t}$$

A ist eine Konstante, die übrigen Buchstaben haben die alte Bedeutung.

Die Prüfung wurde so ausgeführt, dass der Wert $\frac{\pi^2}{L^2} k$ aus den Beobachtungen der elektromotorischen Kräfte an zwei aufeinanderfolgenden Tagen berechnet wurde; ist das Diffusionsgesetz richtig, so musste der Wert konstant sein. Weber fand:

Tag	Konst.
4.—5.	0·2032
5.—6.	0·2066
6.—7.	0·2045
7.—8.	0·2027
8.—9.	0·2027
9.—10.	0·2049
10.—11.	0·2049
	Mittel 0·2042

Wie man sieht ist der Bedingung der Konstanz auf das Beste Genüge geleistet; das Ficksche Diffusionsgesetz ist durch diese Messungen völlig bestätigt.

Eine Abänderung der Methode gestattete eine noch schärfere Prüfung des Fickschen Gesetzes und ermöglichte gleichzeitig, den Versuch in wenigen Stunden durchzuführen, was wegen der nothwendigen Konstanz der Temperatur eine wesentliche Erleichterung gewährt. Anstatt nämlich die beiden verschiedenen Konzentrationszustände durch Aufeinanderschichten verschiedener Lösungen zu erzeugen, stellte Weber sie her, indem er einen galvanischen Strom durch eine Zelle leitete, welche aus zwei horizontalen und parallelen, nur 0·5 cm von einander entfernten amalgamierten Zinkplatten und einer dazwischengebrachten Zinksulfatlösung bestand. Dadurch wird nämlich einerseits etwas Zink nieder-

geschlagen und die Lösung an der entsprechenden Platte verdünnt, andererseits wandert das Jon SO_4 nach der anderen Platte, löst dort Zink auf und die Lösung konzentriert sich dadurch. Gleichzeitig entsteht natürlich ein Diffusionsstrom, welcher die Konzentrationsunterschiede auszugleichen strebt, und das Endresultat ist ein stationärer Zustand, bei welchem die Konzentration regelmässig von einer Platte zur anderen zunimmt. Unterbricht man jetzt den Strom, so zeigt die Zelle eine elektromotorische Kraft, entsprechend dem erzeugten Unterschiede der Konzentrationen. Letztere gleichen sich durch Diffusion aus, und der Vorgang kann wie früher beobachtet werden. Die Rechnung führt auf einen Ausdruck, welcher in der Form vollkommen mit dem oben gegebenen übereinstimmt und welcher gleichfalls erst nach Verlauf einer gewissen Zeit hinreichend genau ist.

Die Prüfung hat Weber in diesem Falle so ausgeführt, dass er in gleichen Zeitintervallen die elektromotorische Kraft beobachtete. Alsdann müssen die Werte derselben eine abnehmende geometrische Reihe bilden und die Differenzen ihrer Logarithmen müssen konstant sein. Die folgende Tabelle enthält ein Beispiel; die Beobachtungen sind alle 2 Minuten gemacht und die Differenz der Logarithmen ist zwischen solchen Werten genommen, die um eine halbe Stunde auseinander liegen.

Zeit	E	Zeit	E	Diff. log.
12h 0	170·3	12h 30	141·9	0·07923
2	168·3	32	140·3	0·07902
4	166·4	34	138·7	0·07907
6	164·5	36	137·1	0·07913
8	162·5	38	135·5	0·07890
10	160·5	40	133·9	0·07870
12	158·5	42	132·3	0·07847
14	156·6	44	130·7	0·07851
16	154·6	46	129·0	0·07862
18	152·7	48	127·4	
				0·07867

Die ganz geringe Abnahme der Differenzen rührt daher, dass die Temperatur gleichfalls etwas abgenommen hat. Letztere hat einen ganz beträchtlichen Einfluss auf die Diffusionskonstante; während sie bei 1°2 gleich 0·1252 ist, steigt sie bei 44°7 auf 0·4146; im allgemeinen lässt sich die Konstante durch die Formel

$$k = 0{\cdot}1187\,(1 + 0{\cdot}0557\,t)$$

darstellen.

Den Einfluss der Konzentration auf die Diffusionskonstante untersuchte Weber gleichfalls, indem er zwischen die Platten verschieden starke

Lösungen brachte. Dabei fand er in der That einen kleinen Einfluss in dem Sinne auf, dass mit steigender Konzentration die Konstante um ein Geringes abnimmt. Eine Lösung von 21·4 Proz. gab k = 0·2403, eine solche von 31·8 Proz. k = 0·2289. Weber schliesst: „In der Theorie der Diffusion ist also das Ficksche Elementargesetz in derselben Weise zu korrigieren, wie in der Theorie der Wärmeleitung das von Fourier aufgestellte Elementargesetz; wie dort die Grösse der inneren Wärmeleitung langsam mit steigender Temperatur abnimmt, so sinkt hier die Diffusionsgrösse mit wachsender Konzentration allmählich auf kleinere Werte. Ficks Hypothese giebt den Verlauf der Diffusion nur mit einer ähnlich grossen Genauigkeit wieder, mit welcher Fouriers Elementargesetz den Vorgang der Wärmeleitung in starren Substanzen darstellt.“

6. **Grahams spätere Versuche und Stefans Berechnung derselben.** Wenngleich durch die entscheidenden Versuche Webers für das Diffusionsgesetz die Erkenntnis der Gültigkeit und ihrer Grenzen gewonnen war, so war doch durch dieselben keine allgemeine Methode zur Bestimmung von Diffusionskonstanten gegeben. Solche lassen sich aber, wie Stefan [1]) gezeigt hat, aus einer ausgedehnten Versuchsreihe Grahams [2]) gewinnen, die im Jahre 1861 veröffentlicht worden ist.

Graham nahm cylindrische Gefässe von 15 cm Höhe und 9 cm Weite (ungefähr), füllte in dieselben 0·7 Liter Wasser und liess dann 0·1 Liter der Salzlösung aus einer ganz fein ausgezogenen Pipette unter das Wasser fliessen so dass beide Flüssigkeiten deutlich geschieden waren. Das Gefäss blieb die erforderliche Zeit stehen; alsdann wurden mittelst eines Hebers langsam und vorsichtig je 50 kcm der Lösung abgezogen, so dass man die ganze Flüssigkeit in 16 Anteilen erhielt, deren Analyse einen Überblick über den Diffusionsvorgang ergab.

Zur Berechnung dieser Versuche benutzt Stefan die formale Analogie zwischen der Diffusions- und der Wellenbewegung, welche beide durch die oben erwähnte Differentialgleichung $\frac{dy}{dt} = -k\frac{d^2y}{dt^2}$ dargestellt werden. Für den Fall eines unendlichen Cylinders lässt sich dieselbe ohne Schwierigkeit integrieren; um nun auf den begrenzten Cylinder überzugehen, benutzt Stefan das Prinzip der Reflexion und Superposition, indem er die Substanzmenge, welche über die Grenzfläche hinausgegangen wäre, wenn der Flüssigkeitscylinder unendlich wäre, als an der Grenzfläche vollständig reflektiert betrachtet und zu der in den unteren

[1]) Wien. Akad. Ber. 79. 1879.

[2]) Phil. trans. 1861, 183 u. L. A. 121, 1. 1862.

Schichten vorhandenen addiert. Stellt z. B. die Kurve abc der Fig. 46 den Abfall der Konzentrationen eines in Diffusion begriffenen Systems zu einer bestimmten Zeit dar, wenn der Flüssigkeitscylinder unendlich ist, so erhält man das Konzentrationsgefälle ad in einem Cylinder, der nur bis zur Ordinate 5 reicht dadurch, dass man den Teil bc der Kurve nach bo reflektiert und die entsprechenden Ordinaten auf ab aufgetragen denkt.

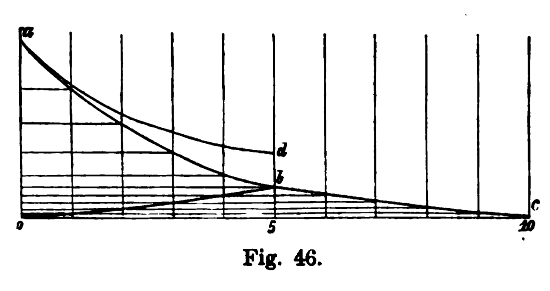


Fig. 46.

Stefan hat Tabellen berechnet, aus denen man nach diesem Prinzip sowohl aus der bekannten Diffusionskonstante die Verteilung des gelösten Stoffes zu irgend einer Zeit, wie auch aus der beobachteten Verteilung umgekehrt die Diffusionskonstante entnehmen kann. Ich muss bezüglich dieser und anderer Rechnungen auf die angeführte Abhandlung verweisen und teile auch nicht die Tabellen mit, da Versuche nach der betrachteten Anordnung wohl nur sehr schwer ohne erhebliche Fehler ausgeführt werden können. Dies geht insbesondere aus den Versuchen von Schuhmeister[1]) hervor, bei welchen Unterschiede von 10—20 Proz. ohne nachweisbare Ursache auftraten.

7. **Versuche von Long.** Vermöge einer eigentümlichen von Lothar Meyer angegebenen Versuchsanordnung bestimmte J. H. Long[2]) die Diffusionskonstanten einer Reihe von Salzen direkt, ohne sie nach komplizierten Formeln, wie alle früheren Autoren berechnen zu müssen. Der Hauptteil seines Apparates (s. Fig. 47) war eine mehrfach gebogene Röhre, die einerseits einen Trichter, in der Mitte einen nach unten offenen weiten Stutzen trägt und in eine ausgezogene Öffnung ausläuft. Die Röhre wird in ein Becherglas gehängt, welches die Salzlösung enthält, und durch den Trichter wird ein langsamer Wasserstrom von gleichförmiger Geschwindigkeit eingeführt. Derselbe spült zunächst die Röhre rein und gleitet alsdann über die Salzlösung, welche sich im offenen Stutzen etwa

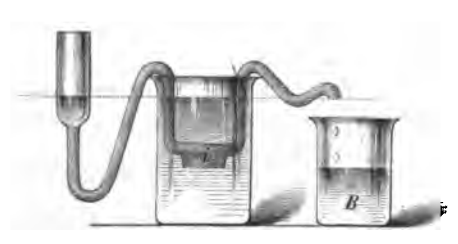


Fig. 47.

[1]) Wien. Ak. Ber. 79, 603. 1879. [2]) Wied. 9, 613. 1880.

bei i mit ebener Fläche einstellt, ruhig hinweg. Dabei erfolgt an dieser Fläche Diffusion; da aber einerseits das Wasser in der Röhre immer erneuert wird, andererseits die Flüssigkeitsmenge im Becherglase sehr beträchtlich ist, so kann man annehmen, dass die Diffusion zwischen zwei Flüssigkeiten von unveränderlichem Gehalt vor sich geht. Unter solchen Umständen muss die durch die Fläche i gewanderte, vom Wasserstrom in die Vorlage B geführte Salzmenge proportional der Konzentration, der Zeit und der Diffusionskonstante sein.

Long hat die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen nicht auf absolute Einheiten reduziert, sondern nur angegeben, welche Mengen durch die Fläche i, deren Durchmesser 1·45 cm beträgt, innerhalb eines Tages durchtreten. Die Länge des Stutzens war 1·1 cm. Ferner waren die benutzten Salzlösungen von solchem Gehalt, dass sie ein Äquivalent oder Bruchteile eines solchen im Liter enthielten. Durch vorläufige Versuche war nachgewiesen worden, dass die Diffusion sehr nahe proportional der Konzentration erfolgt. Die nachstehende Tabelle giebt die in einem Tage aus normalen Lösungen diffundierten Gewichtsmengen. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte aus Grahams erster Versuchsreihe beigeschrieben, die Long auf diese Weise umgerechnet hat, dass er mit Hülfe der Fickschen Formel bestimmte, wieviel Salz aus einer Grahamschen Flasche von 1·45 cm Halsdurchmesser[1]) diffundiert wäre; der wirkliche Durchmesser war 3·048 cm.

	Long	Graham		Long	Graham
KCl	0·0599	0·0638	$CoCl_2$	0·0397	—
NaCl	0·0351	0·0373	$NiCl_2$	0·0394	—
NH_4Cl	0·0369	0·0378	KBr	0·0965	0·1037
LiCl	0·0233	—	NaBr	0·0525	0·0645
$CaCl_2$	0·0476	0·0547	HN_4Br	0·0617	—
$SrCl_2$	0·0686	0·0766	KJ	0·1364	0·1416
$BaCl_2$	0·0936	0·0974	NaJ	0·1008	0·0959
$MgCl_2$	0·0373	0·0444	KCy	0·0499	—
KNO_3	0·0614	0·0715	½ $CuSO_4$	0·0252	0·0235
NH_4NO_3	0·0544	0·0596	½ $ZnSO_4$	0·0269	0·0194
$NaNO_3$	0·0446	0·0531	½ $MnSO_4$	0·0226	—
$LiNO_3$	0·0353	—	½ $MgSO_4$	0·0209	0·0150
½ BaN_2O_6	0·0429	0·0296	½ Na_2SO_4	0·0478	0·0300
½ SrN_2O_6	0·0249	0·0241	½ $(NH_4)_2SO_4$	0·0482	0·0369

Die beiden Reihen zeigen in grossen Zügen Übereinstimmung, doch sind die Unterschiede häufig nicht gering. Es ist dies wohl der nicht gut berechenbaren Anordnung von Grahams Versuchen zuzuschreiben.

[1]) Die Länge des Flaschenhalses war nahe der des Stutzens gleich.

Um etwaige stöchiometrische Regelmässigkeiten besser hervortreten zu lassen, hat Long die Zahlen der obigen Tabelle durch die Molekulargewichte der betreffenden Salze dividiert. Man gelangt dadurch zu der Anschauung, wieviel Molekeln unter gleichen Umständen diffundieren. Die Werte sind:

	Cl	Br	J	NO_3	SO_4
K	803	811	823	607	—
Na	600	509	680	512	678
NH_4	689	629	672	524	724
Li	541	—	—	512	—
Ba	450	—	—	656	—
Sr	430	—	—	552	—
Ca	429	—	—	—	—
Mg	392	—	—	—	348
Zn	—	—	—	—	332
Mn	—	—	—	—	298
Co	306	—	—	—	—
Ni	304	—	—	—	—
Cu	—	—	—	—	316

Aus der vorstehenden Tabelle ergiebt sich eine einigermassen regelmässige Anordnung der molekularen Diffusionswerte. Die Haloidverbindungen des Kaliums stimmen unter einander, ebenso die des Natriums und Ammoniums. Die Sulfate der Magnesiumgruppe haben gleichfalls einander nahestehende Werte.

Beim Vergleiche mit anderen Eigenschaften zeigt sich ein sehr naher Parallelismus der Diffusionsgeschwindigkeit mit dem elektrischen Leitungsvermögen. In dem entsprechenden Kapitel wird diese Beziehung genauer besprochen werden.

8. **Gleichzeitige Diffusion gemengter Stoffe.** Schon in seiner ersten Versuchsreihe teilt Graham mit, dass gemengte Stoffe nahezu unabhängig von einander, jeder mit der ihm eigentümlichen Geschwindigkeit, diffundieren und in der zweiten entwickelt er experimentell, wie dies Verhalten zur Trennung gemengter Stoffe dienen kann, indem der schneller diffundierende sich in den oberen Teilen des Diffusionsgefässes ansammelt, während der andere im Rückstande bleibt. So gab eine Lösung, die 5 Proz. NaCl und 5 Proz. Na_2SO_4 enthielt, einen oberen Anteil, in welchem 90·6 Proz. der Salzmenge aus Chlornatrium bestanden.

Eine systematische Untersuchung derselben Frage wurde 1874 von C. Marignac[1]) veröffentlicht, die zu dem Zwecke unternommen wurde, aus dem Verhältnis der gleichzeitigen Diffusion zweier Salze womöglich zu

[1]) A. ch. ph. (5) 2, 546. 1874.

einer Bestimmung der relativen Diffusionskoeffizienten derselben zu gelangen, da die Bestimmung der absoluten beträchtliche Schwierigkeiten bietet. Bei einem Gemenge treffen nämlich die wesentlichsten Fehlerursachen, wie Strömungen durch örtliche Temperaturunterschiede, Erschütterungen u. dgl. beide Anteile gleichzeitig, so dass sie sich beim Vergleich mehr oder weniger herausheben. Leider ergab sich keine allgemeine Beziehung zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen und der gemengten Salze, ausgenommen allenfalls die, dass im Gemenge die Geschwindigkeit des schneller diffundierenden Salzes stets vergrössert erschien. Die Versuchsanordnung entsprach den älteren Bestimmungen von Graham, indem die Lösungen in weitmündige Gläschen gefüllt und letztere in grössere Wassergefässe gestellt wurden, deren Inhalt etwa der 10fache von dem der Gläschen war. Zur Berechnung versuchte Marignac zunächst die Formel von Beilstein (S. 514) anzuwenden, dieselbe gab aber, wie zu erwarten war, Zahlen, welche mit der Versuchsdauer variierten. Marignac ersetzte sie durch eine empirische, indem er statt $k = \log y_0 - \log (y_0 - y)$[1]) den Ausdruck $k = \log y_0 - \log (y_0 - 2y)$ einführte und dadurch für das Verhältnis der Diffusionskonstanten zweier Salze die Formel erhielt

$$\frac{k}{k'} = \frac{\log y_0 - \log (y_0 - 2y)}{\log y'_0 - \log (y'_0 - 2y')}.$$

Die Anwendbarkeit der Formel zeigt folgende Tabelle, welche unter I das unmittelbare Verhältnis der beiden Salze im Diffusat, unter II das nach der Formel von Beilstein, unter III das nach der von Marignac berechnete Verhältnis der Diffusionskoeffizienten giebt. Die beiden Salze, Chlorkalium und Kaliumsulfat, waren in gleichen Mengen vorhanden.

Gewicht jedes Salzes	des Wassers	Dauer (Tage)	I	II	III
2·5	50	7	0·460	0·439	0·415
1·7	34	8	0·494	0·465	0·426
1·8	36	10	0·537	0·488	0·409
1·7	34	11	0·556	0·513	0·427
2·7	54	12	0·519	0·478	0·415

Die Kolumne III ist, wie man sieht, einigermassen konstant.

Eine andere Frage war, ob das Mengenverhältnis zweier Salze von Einfluss auf das Verhältnis ihrer Diffusionskonstanten ist. Die nachstehende Tabelle giebt hierüber, sowie über den Einfluss der Verdünnung

[1]) Hier bedeutet y nicht wie bei Beilstein das zurückgebliebene, sondern das ausgetretene Salz, so dass das y von Beilstein bei Marignac durch $y_0 - y$ ersetzt werden muss.



Auskunft; sie bezieht sich auf die Kombination $BaCl_2$ und NaCl, und der Diffusionskoeffizient von NaCl ist zur Einheit genommen.

	Salzgehalt in 100 Teilen Wasser:								
$BaCl_2$: NaCl	20	15	12·5	10	7·5	6·25	5	3·75	2·5
1 : 4	—	—	0·605	—	—	0·621	—	—	—
1 : 2	—	0·629	—	—	0·623	—	—	0·645	—
1 : 1	0·670	—	—	0·654	—	—	0·653	—	0·653
2 : 1	—	0·630	—	—	0·666	—	—	—	—
4 : 1	—	—	0·649	—	—	0·659	—	—	—

Der Einfluss der Verdünnung ist, wie man sieht, hier ein sehr geringer. Das Verhältnis beider Salze bewirkt, dass dasjenige Salz, welches in grösserer Menge zugegen ist, bei der Diffusion in den Vordergrund tritt, und zwar mehr, als seiner Menge entspricht. Das rührt daher, dass im allgemeinen das schneller diffundierende Salz durch die Gegenwart des anderen etwas beschleunigt, das langsamer diffundierende dadurch stark verzögert wird. Indessen sind die Unterschiede auch bei sehr starken Änderungen des Verhältnisses verhältnismässig gering, etwa 6 Proz. für eine Änderung von 1 : 16, so dass man sie in erster Annäherung vernachlässigen darf.

Die Verdünnung, welche im mitgeteilten Beispiele sich so gut wie unwirksam zeigt, hat in anderen Fällen einen beträchtlichen Einfluss. Man kann drei Fälle unterscheiden, für welche, indes mit Ausnahmen, folgende Regeln gelten.

1. Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten (der grössere immer = 1 gesetzt) wächst mit zunehmender Verdünnung. Das ist der häufigste Fall und gilt namentlich für Gemenge solcher Salze, welche dieselbe Basis enthalten.

2. Das Verhältnis bleibt konstant. Dieser Fall findet am häufigsten bei Salzen mit gleicher Säure statt, selten für Gemenge mit gleicher Basis.

3. Das Verhältnis nimmt mit zunehmender Verdünnung ab. Der Fall tritt seltener ein.

Um den veränderlichen Einfluss der Verdünnung möglichst auszuschliessen, wurden gewöhnlich verdünnte Lösungen mit 1·25 Proz. Salz angewendet.

Um über den oben erwähnten Plan, aus dem Verhältnis der gleichzeitigen Diffusion das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten zu erschliessen, experimentelle Entscheidungen zu gewinnen, liess Marignac 5 Salzpaare sowohl einzeln wie zusammen unter gleichen Umständen diffundieren. In der nachstehenden Tabelle bedeutet r das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten bei getrennter, r′ dasselbe bei gemeinsamer Diffusion, r′ : r das

Verhältnis beider und R endlich das Verhältnis zwischen den Mengen desselben Salzes bei der gemeinsamen und bei der getrennten Diffusion, somit die Änderung des Diffusionskoeffizienten, welche durch die Gegenwart des anderen Salzes bewirkt wird.

	getrennt	zusammen	r	r′	r′:r	R
{NaCl	0·5833	0·6054	1	1		1·038
{Na_2SO_4	0·3770	0·2497	0·590	0·352	0·596	0·662
{KCl	0·8560	0·9276	1	1		1·083
{$BaCl_2$	0·8433	0·4424	0·572	0·401	0·701	0·814
{NaCl	0·7142	0·7283	1	1		1·019
{$BaCl_2$	0·5673	0·5225	0·757	0·668	0·882	0·921
{K_2SO_4	0·4745	0·4378	1	1		0·901
{$MgSO_4$	0·2028	0·1684	0·382	0·345	0·903	0·830
{Na_2SO_4	0·3757	0·3420	1	1		0·910
{$MgSO_4$	0·2097	0·1823	0·523	0·502	0·960	0·869

Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten bei gemeinsamer Diffusion r′ erweist sich immer kleiner als das bei getrennter; der Quotient r′:r ist daher immer kleiner als Eins. Die Kolumne R zeigt, dass das in den meisten Fällen daher rührt, dass das schneller diffundierende Salz beschleunigt, das langsamere verzögert wird; bei den beiden letzten Kombinationen werden indessen beide Salze verzögert, nur das langsamere in höherem Grade. Bei gemeinsamer Diffusion entfernen sich also die Salze in bezug auf ihre Diffusionsgeschwindigkeit mehr von einander, als bei getrennter, ein Umstand, welcher ihre Trennung durch Diffusion begünstigt.

Die sehr zahlreichen Messungen Marignacs über die gemeinsame Diffusion von Salzpaaren kann ich nicht in extenso mitteilen. Ich stelle aus den Daten eine Reihe von Tabellen zusammen, welche sich auf je 1·25 g Salz in 100 g Wasser beziehen; sie enthalten die Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten, die der überschriebenen Salze gleich Eins gesetzt:

Kalisalze.

	Nitrat	Carbonat	Sulfat
Chlorid	1·081	2·369	1·919
Bromid	1·091	2·267	—
Jodid	1·112	2·267	—
Hypermanganat	0·880	—	—
Fluorid	0·768[1])	—	—
Chromat	0·621	1·295	—
Sulfat	0·651	1·135	—
Carbonat	0·494	—	—
Hyperchlorat	—	1·872[2])	1·486[2])
Chlorat	—	1·862	1·464

[1]) 5 Proz. Salz. [2]) 0·9 Proz. Salz.

Chloride.

	Natrium	Kalium
Kalium	1·518	—
Ammonium	1·175	0·849
Calcium	0·669	—
Baryum	0·653	0·428
Quecksilber	0·651	—
Strontium	0·637	—
Magnesium	0·557	—
Wasserstoff	—	3·389

Nitrate.

	Kalium	Natrium
Wasserstoff	3·649	—
Ammonium	1·000	—
Kalium	—	1·543
Silber	—	1·197
Blei	—	0·681
Calcium	—	0·674
Strontium	—	0·666
Magnesium	—	0·632

Sulfate.

	Kalium	Natrium	Magnesium	Mangan
Wasserstoff	2·101	—	—	—
Kalium	—	1·437	—	—
Ammonium	0·973	—	—	—
Mangan	—	0·533	—	—
Magnesium	0·386	0·531	—	0·971
Zink	—	0·492	0·801	—
Kupfer	—	0·475	—	—
Aluminium	0·285	—	—	—

Aus diesen Tafeln geht als wichtigstes Resultat hervor, dass die Diffusionsgeschwindigkeit von der Säure und der Basis in der Weise abhängig ist, dass alle Salze mit einer Säure immer die gleiche Reihenfolge zeigen, welches auch die Säure ist, und ebenso alle Salze einer Basis sich stets gleich ordnen, unabhängig von der Natur der Basis.

Man kann über die Reihenfolge der Diffusionskoeffizienten folgende Tabelle aufstellen:

Cl, Br, J	H
NO_3	K, NH_4
ClO_3, ClO_4, MnO_4	Ag
Fl	Na
CrO_4	Ca, Sr, Ba, Pb, Hg
SO_4	Mn, Mg, Zn
CO_3	Cu
	Al.

Die Tabelle zeigt gleichfalls grosse Übereinstimmung mit einer entsprechenden über das elektrische Leitungsvermögen der Salzlösungen, die in einem späteren Kapitel mitgeteilt werden wird, wo auch der mögliche Zusammenhang beider Erscheinungen zur Besprechung gelangen soll.

9. **Krystalloide und Colloide.** Bei Gelegenheit seiner oben erwähnten neueren Arbeit über Diffusion wies Graham[1]) auf den sehr erheblichen Unterschied hin, welcher sich bei der Geschwindigkeit der Fortbewegung verschiedener Stoffe durch Wasser geltend macht. Während die freien Säuren und Basen die erste Stelle einnehmen und die Neutralsalze ihnen nur wenig nachstehen, giebt es eine Menge von Stoffen, die ausserordentlich viel langsamer diffundieren. Beispiele dafür sind Gummi, Gerbsäure, Albumin, Caramel. Die nachstehende Tabelle giebt annähernd die Zeiten, welche die verschiedenen Stoffe zu gleicher Wanderung brauchen:

Salzsäure	1
Chlornatrium	2·33
Zucker	7
Magnesiumsulfat	7
Eiweiss	49
Caramel	98

Die beiden in bezug auf Diffusion so verschiedenen Gruppen sind auch sonst verschieden. Die ersten, schnell diffundierenden Stoffe sind meist in krystallinischer Form bekannt, während die anderen amorph sind; erstere lösen sich im Wasser unter mehr oder weniger deutlichen Temperaturveränderungen, erhöhen die Siedetemperatur, erniedrigen den Gefrierpunkt und zeigen im allgemeinen einen starken Einfluss auf die Eigenschaften der Lösung. Die anderen zeigen alle diese Eigenschaften nicht; ihre Lösungen sind mehr mechanische Gemenge als Verbindungen. Graham unterschied die beiden Gruppen als Krystalloid- und Colloidsubstanzen.

Die letzteren können in zwei Modifikationen auftreten, der löslichen und der geronnenen oder pectösen. Der Übergang der ersten zur anderen erfolgt häufig freiwillig im Laufe der Zeit und kann in den meisten Fällen durch Zusatz gewisser Stoffe hervorgerufen werden, bei denen eine bestimmte chemische Wirkung häufig nicht abzusehen ist. Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. lassen sich im colloidalen Zustande darstellen, doch gehören die Einzelheiten darüber nicht hierher.

Die wichtigste der hier in betracht kommenden Eigenschaften der Colloidsubstanzen ist die, dass sie die Diffusion der Krystalloidstoffe ohne merkliche Behinderung gestatten, während sie für

[1]) L. A 121, 1. 1862.

andere Colloide mehr oder weniger undurchdringlich sind. Grenzt man daher ein Gemenge von Krystalloid- und Colloidstoffen durch eine colloidale Scheidewand anderer Art gegen reines Wasser ab, so wandern die ersteren in das Wasser hinüber, während die letzteren vollständig zurückgehalten werden. Graham nennt Vorgänge dieser Art Dialyse; als colloidale Scheidewand können die verschiedenartigsten Stoffe benutzt werden, am zweckmässigsten ist tierische Blase und Pergamentpapier. Erst durch diese Versuche ist man zu einer Erklärung der osmotischen Erscheinungen gelangt, die namentlich in früheren Zeiten die Forscher viel mehr beschäftigten, als die reinen Diffusionserscheinungen, ohne dass Erhebliches dabei herausgekommen wäre. Wir werden dieselben alsbald im Zusammenhange betrachten.

10. **Erklärung der Diffusionserscheinungen.** Was die Erklärung der Diffusionserscheinungen auf molekular-mechanischer Grundlage anlangt, so liegt für dieselbe, angesichts der geringen Zahl einigermassen sicher beobachteter Diffusionskonstanten, kaum ein Anfang vor. Zum grössten Teil dürften wohl die Molekularbewegungen die Erscheinung veranlassen, namentlich wenn es sich um die Diffusion gelöster Gase im Wasser handelt. Die fraglichen Erscheinungen sind von Wroblewski[1]) in neuerer Zeit speziell untersucht worden, wobei sich das Ficksche Elementargesetz gleichfalls als gültig erwies, welches in diesem Falle die Form $Q = \frac{2qS}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt}$ annimmt; Q ist die in jeder Zeiteinheit von der Oberfläche q aufgenommene Gasmenge, S und D sind Konstanten, von denen die letztere dem Diffusionskoeffizienten entspricht, während S von der Absorptionsfähigkeit des Gases für Wasser abhängt. Ebenso verhalten sich Colloidstoffe, wie Leim und Kautschuk gegen Gase. Die Konstante D erwies sich dabei annähernd umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht, also proportional der Geschwindigkeit der translatorischen Bewegung der Molekeln.

Bei der Diffusion der Salze in Wasser werden aber doch noch andere Momente massgebend sein, speziell die Anziehung zwischen den Molekeln von Salz und Wasser, die sich überall in den im Kap. 4 dieses Buches geschilderten Eigenschaften der Lösungen geltend macht. Bei den Colloidsubstanzen ist sowohl diese Anziehung klein, wie das Molekulargewicht aller Wahrscheinlichkeit nach erheblich gross, und daher die Molekulargeschwindigkeit entsprechend gering; beide Ursachen wirken gemeinsam dahin, die Diffusionsgeschwindigkeit zu verringern.

---

[1]) Wied. 2, 481. 1877.

Ob abgesehen von den beiden hervorgehobenen Umständen für die Diffusion noch andere Momente massgebend sind, lässt sich zur Zeit noch nicht übersehen; erst genaue Bestimmungen zahlreicher Diffusionskonstanten, welche nach der zweiten Methode Grahams mit Hülfe der von Stefan berechneten Tabellen sich wohl dürften ausführen lassen, werden das zu beurteilen gestatten.

11. **Osmose.** Am Anfange dieses Kapitels ist bereits darauf hingewiesen worden, dass die Diffusionserscheinungen an Flüssigkeiten, welche durch poröse oder quellbare Membranen getrennt sind, viel eher Aufmerksamkeit erregt und Untersuchung erfahren haben, als das einfachere Phänomen der freien Diffusion. Dutrochet versuchte sie zu messen, indem er eine kleine Glocke mit langem Halse mit Blase überband, eine Flüssigkeit hineinfüllte und dies „Osmometer“ in die andere Flüssigkeit stellte; die Höhe, zu der dann die innere Flüssigkeit aufstieg, sollte ein Mass für „osmotische Kraft“ sein. Es ist ersichtlich, dass diese Anordnung in keiner Weise eine genaue Messung sicherte, da die Erscheinung, welche man studieren wollte, durch die Filtration der Flüssigkeit unter dem Drucke der gehobenen Säule in unberechenbarer Weise gestört wurde.

Vierordt konstruierte einen Apparat mit vertikal gestellter Membran und unveränderlichem Drucke, der indessen nicht zu Messungen gedient zu haben scheint.

12. **Osmotisches Äquivalent.** Schon die ersten Forscher, welche sich mit den Erscheinungen der Diffusion durch Membranen beschäftigt haben, erkannten, dass es sich hierbei um zwei Ströme handelt, die so lange durch die Scheidewand in entgegengesetzter Richtung gehen, bis ein vollständiger Ausgleich der Flüssigkeiten stattgefunden hat. Jolly[1]) stellte sich die Frage, ob zwischen den aus- und eintretenden Mengen eine bestimmte Beziehung herrsche und gelangte zu dem Satze, dass für jedes Quantum austretender Substanz (z. B. eines Salzes) eine verhältnismässige Menge der Aussenflüssigkeit (z. B. Wasser) eintrete. Schliesst man eine Röhre mit einem Stück Tierblase, thut eine bestimmte Menge, etwa 2·4 g Kochsalz hinein und hängt das Ganze in oft erneuertes Wasser, so sieht man im Innern der Röhre sich eine zunehmende Wassermenge ansammeln, welche schliesslich konstant bleibt und 10·36 g beträgt. Es werden hierbei 2·4 g Kochsalz durch 10·36 g Wasser ersetzt, oder 1 g durch 4·32 Wasser. Dasselbe Resultat ergiebt sich, wenn von vornherein eine beliebige Wassermenge zum Kochsalz gebracht, oder wenn eine Kochsalzlösung verwendet wird; das ursprünglich vorhandene

[1]) Pogg. 78, 261. 1849.

Wasser verhält sich indifferent und es treten auf jedes Gramm Kochsalz weitere 4·3 g Wasser ein. Für Kochsalz wurde diese Ersatzmenge, das „osmotische Äquivalent“ zu 4·32, 4·58, 3·99, 3·82, 4·35, 4·09 beobachtet. Ähnliche Bestimmungen führte der Autor auch am Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Kupfersulfat, an saurem Kaliumsulfat, Schwefelsäure, Kali, Alkohol, Zucker und Gummi aus.

Diesen Ergebnissen wurde alsbald widersprochen. C. Ludwig [1]) wiederholte die Versuche Jollys, konnte aber keine osmotischen Äquivalente auffinden, sondern fand das Verhältnis zwischen austretender Salzmenge und eintretender Wassermenge in hohem Grade von der anfänglichen Konzentration abhängig. Dabei verläuft diese Abhängigkeit entgegengesetzt bei verschiedenen Salzen; beim Glaubersalz wird das osmotische Äquivalent um so grösser, je verdünnter die Lösung ist, beim Kochsalz nimmt es mit steigender Verdünnung ab. Noch eingehender wurde dasselbe Problem von C. Eckhard [2]) behandelt. Derselbe wies nach, dass das „Äquivalent“ zudem noch von der Natur und dem Zustande der Membran abhängt. Dadurch wurde das Problem ganz und gar in das physiologische Gebiet gerückt und ist in der Folge auch fast ausschliesslich von diesem Standpunkte aus behandelt worden.

12. **Erklärung der osmotischen Erscheinungen.** Während Parrot eine spezielle Naturkraft zu Hülfe genommen hatte, um die Wanderungen der Flüssigkeiten in einander zu erklären, sahen Fischer und Magnus nach dem Vorgange von Poisson die Membrandiffusion als Folge von Kapillarwirkungen an; Dutrochet schrieb sie in nicht näher bestimmter Weise elektrischen Kräften zu.

Den ersten wirklich beachtenswerten Versuch einer rationellen Erklärung machte Brücke. [3]) Derselbe nahm an, dass zwischen der Substanz der Membran und dem Wasser eine stärkere Anziehung bestehe, als zwischen Salz und Wasser. Die Poren der Membran kleiden sich daher mit einer Wandschicht von reinem Wasser aus, während in ihrem Inneren die Salzlösung die gleiche Konzentration wie aussen hat. Die Diffusion erfolgt nun teilweise durch den centralen Faden als freie Diffusion der beiden angrenzenden Lösungen, durch welche nach entgegengesetzten Richtungen gleiche Mengen Salz und Wasser geführt werden; an den Wänden erfolgt dagegen eine Diffusion von reinem Wasser gegen die konzentrierte Salzlösung, wodurch letztere an Volum zunehmen muss; dadurch erklärt Brücke das Ansteigen der Flüssigkeit an der Seite der konzentrierteren Lösung.

---

[1]) Pogg. 78, 307. 1879. [2]) Pogg. 128, 61. 1866. [3]) Pogg. 58, 77. 1843.

Eine scheinbare Bestätigung dieser Theorie brachte Ludwig (l. cit.) bei, indem er nachwies, dass aus einer Salzlösung trockene Haut relativ mehr Wasser als Salz aufnimmt. Eine gesättigte Kochsalzlösung z. B. lässt namhafte Mengen Chlornatrium auskrystallisieren, wenn man sie mit gut getrockneter Blase in Berührung bringt. Was man dann durch Pressen aus solcher Haut entfernen kann, hat dieselbe Konzentration oder eine unbedeutend höhere wie die ursprüngliche Flüssigkeit. Indessen wies Fick darauf hin, dass trotz der Bestätigung dieser Konsequenzen die Theorie von Brücke in bezug auf eine Reihe anderer Konsequenzen mit dem Versuch in Widerspruch tritt. Ich kann auf die Diskussionen hierüber, die von wesentlich physiologischem Interesse sind, hier nicht näher eingehen, sondern wende mich gleich der Erklärung zu, welche Graham auf Grund seiner Versuche über die Diffusion der Colloid- und Krystalloidsubstanzen von den osmotischen Erscheinungen giebt.

„Es scheint mir jetzt, dass die Wasserbewegung in der Osmose auf einer Wasseraufnahme und Wasserabgabe in der Substanz der Membran oder Colloidal-Scheidewand überhaupt beruht, und dass die Diffusion der in das Osmometer gebrachten Salzlösung mit dem osmotischen Erfolg wenig oder nichts anderes zu thun hat, als dass sie darauf, wie viel Wasser in der Scheidewand enthalten ist, einwirkt.

„Die Osmose durch membranartige und andere viel Wasser aufnehmende Scheidewände ist, wenn Lösungen von Colloidalsubstanzen (Gummi z. B.) sich im Osmometer befinden, im allgemeinen beträchtlich. Aber die Diffusion der Colloidalsubstanz nach aussen ist immer gering und wohl manchmal gleich Null. In der That trat, als eine unlösliche Colloidalsubstanz, Gummi-Traganth, fein gepulvert in das Osmometer gebracht wurde, rasch so viel Wasser in dasselbe ein, dass das Gummi zu einem voluminösen gallertartigen Hydrat wurde. Hier ist keine Bewegung nach aussen, also keine doppelte Bewegung möglich.

„Der Grad der Wasseraufnahme eines gallertartigen Körpers wird sehr beeinflusst durch die Flüssigkeit, mit welcher derselbe in Berührung ist. Dies ist bei Fibrin und bei tierischer Membran sehr augenfällig. In reinem Wasser nehmen solche Colloidsubstanzen mehr Wasser auf, als in Lösungen neutraler Salze. Dadurch wird das Gleichgewicht des Wassergehaltes an den beiden Seiten des Osmometers gestört. Die äussere, mit reinem Wasser in Berührung befindliche Seite der Membran nimmt mehr Wasser in sich auf, als die innere Fläche, wenn diese mit Salzwasser in Berührung ist. Wenn die Membran durch ihre ganze Dicke bis zur Innenseite sich mit Wasser gesättigt hat, so empfängt ihr Aufnahmevermögen von dieser aus einen Stoss. Der Grad desselben wird vermindert und es

muss von der Innenseite Wasser abgegeben werden; dies ist die Osmose. Die Berührung mit der salzhaltigen Flüssigkeit ist somit von einer beständigen Katalyse des gallertartigen Hydrates begleitet, durch welche dasselbe zu einem an Wasser ärmeren gallertartigen Hydrat und freiem Wasser gespalten wird. Die innere Oberfläche der Membran des Osmometers schrumpft bei Berührung mit der Salzlösung zusammen, während die äussere in Berührung mit reinem Wasser sich ausdehnt. Weit entfernt davon, diese Ausscheidung des Wassers zu begünstigen, scheint die Diffusion des Salzes durch die Substanz der Membran hindurch die Osmose zu hindern, indem dadurch die Verteilung des Salzes durch die ganze Dicke der Membran eine mehr gleichförmige wird. Der Vorteil, welchen Colloidal-Lösungen dadurch haben, dass sie Osmose bewirken, scheint teilweise auf der geringen Diffusibilität solcher Lösungen und auf ihrem Unvermögen, die Colloidal-Scheidewand zu durchdringen, zu beruhen.

„Fibrin, Albumin und tierische Membran schwellen bekanntlich in Wasser, welches nur kleine Mengen Säure oder Alkali enthält, stark auf. Andererseits tritt, wenn die Menge der Säure oder des Alkalis über einen gewissen, für jede der genannten Substanzen besonderen Punkt hinaus gesteigert wird, Kontraktion der Colloidsubstanz ein. Diese Colloidsubstanzen erhalten durch die Berührung mit verdünnten sauren oder alkalischen Agentien das Vermögen, sich mit einer grösseren Menge Wasser zu verbinden und höhere gallertartige Hydrate zu bilden. Selbst Pergamentpapier zeigt in alkalihaltigem Wasser beträchtlichere Vergrösserung als in reinem Wasser. So mit Wasser verbunden und ausgedehnt lassen die Colloidsubstanzen äusserst grosse osmotische Empfindlichkeit erkennen. Als Scheidewand angewendet zeigen sie unter anscheinend den allerschwächsten Einflüssen Aufnahme und Abgabe ihres Gelatinationswassers. Ich will hier nicht versuchen, diesen Wechsel in dem Wassergehalt von Colloidsubstanzen mit den daraus hervorgehenden osmotischen Wirkungen zu erklären. Solche Erscheinungen gehören der Colloidal-Chemie an, wo die vorherrschenden Veränderungen in der Zusammensetzung von der Art zu sein scheinen, die man unbestimmt als katalytische beschrieben hat. Künftigen Untersuchungen über die katalytische Affinität müssen wir somit für die weitere Erklärung der Osmose entgegensehen."

Es muss hervorgehoben werden, dass Liebig[1]) ganz ähnliche Anschauungen über die Beteiligung der Membransubstanz an der Osmose schon viel früher entwickelt hat, ohne freilich die aufklärende Kenntnis der Diffusionsverhältnisse colloider und krystalloider Stoffe zu besitzen.

[1]) Ursachen d. Säftebew. Braunschw. 1848.

Zehntes Kapitel. Elektricitätsleitung und Elektrolyse.

1. **Elektrischer Leitungswiderstand.**[1]) Wie bekannt zerfallen alle Stoffe, durch welche die Elektricität sich fortpflanzen kann, in zwei scharf getrennte Gruppen, die man Leiter erster und zweiter Klasse zu nennen pflegt. Erstere erfahren durch den elektrischen Strom keinerlei chemische Veränderung, sondern nur eine Erwärmung; zu ihnen gehören die Metalle, deren Legierungen und verhältnismässig wenige chemische Verbindungen derselben. Die Körper der zweiten Gruppe leiten nur elektrolytisch, d. h. der Transport der Elektricität in ihnen ist mit dem Transport ponderabler Materie verknüpft. Hierher gehören ausschliesslich zusammengesetzte Körper. Die gleichzeitige Wanderung von elektrischer Energie und ponderabler Substanz findet in der Weise statt, dass die Molekeln des zusammengesetzten Stoffes in zwei Teile zerfallen, von denen jeder einen entgegengesetzten Weg einschlägt, wie das unten auseinandergesetzt werden wird.

Beim Durchgang der Elektricität durch irgend welche Leiter wird stets einerseits elektrische Energie verbraucht, andererseits der Ausgleich der nicht verbrauchten verzögert. Die Verhältnisse, unter denen und die Gesetze, nach welchen beides stattfindet, können vollständig erst im zweiten Bande dieses Werkes, bei der Besprechung der Beziehungen zwischen chemischer und elektrischer Energie behandelt werden. Hier soll nur der Begriff des elektrischen Leitungswiderstandes eingeführt werden, um die Darstellung der stöchiometrischen Gesetze, welchen die Grösse desselben unterworfen ist, zu ermöglichen.

Wenn zwei verschiedene Metalle in gewisse Flüssigkeiten getaucht werden, z. B. Kupfer und Zink in verdünnte Schwefelsäure, so nehmen beide verschiedene elektrische Zustände an, sie zeigen, wie man es nennt, eine Potentialdifferenz. Diese Verschiedenheit ist eine andauernde; sucht man sie dadurch auszugleichen, dass man beide Platten durch einen Körper verbindet, welcher die Elektricität leitet, etwa einen Metalldraht, so findet eine beständige elektrische Bewegung durch denselben statt, indem einerseits die elektrischen Unterschiede der beiden Metallplatten sich ausgleichen, andererseits in diesen immer wieder von neuem sich ausbilden.

---

[1]) Da die gesamten, zum Galvanismus gehörigen Forschungen von G. Wiedemann in dessen Lehre von der Elektricität, Braunschweig 1882—1883 mit seltener Vollständigkeit zusammengestellt sind, so habe ich mich mit einer im Verhältnis zu den übrigen Kapiteln gedrängteren Darstellungsweise begnügen zu können geglaubt, wobei mir das ebengenannte Werk vom wesentlichsten Nutzen war.

Der Ausgleich zeigt nun wesentliche Verschiedenheiten je nach der Natur und Form der verbindenden Leiter. Man schreibt daher den letzteren eine verschiedene Fähigkeit zu, den Ausgleich der elektrischen Unterschiede zu ermöglichen und nennt dieselbe das elektrische Leitvermögen. Häufig denkt man sich, dass der verbindende Leiter dem Ausgleichbestreben der Elektricität einen gewissen Widerstand entgegensetze und nennt daher die fragliche Eigenschaft den elektrischen Leitungswiderstand. Beide Begriffe stehen in engstem Zusammenhange: sie sind reciprok.

2. **Die Quecksilbereinheit.** Die Einheit des elektrischen Leitvermögens oder Leitungswiderstandes soll zunächst rein empirisch definiert werden; wir sagen, eine Quecksilbersäule sei mit derselben ausgestattet, wenn sie einen Querschnitt von einem Quadratmillimeter, eine Länge von einem Meter und eine Temperatur von 0° C. hat. Zwar existieren Definitionen des Leitungsvermögens, welche auf die Begriffe Raum, Zeit und Masse zurückgeführt sind, sogenannte absolute Definitionen; so lange aber, wie das noch jetzt der Fall ist, ein Leitungswiderstand sich sehr viel genauer messen und reproduzieren lässt, als sein Wert in absoluten Einheiten bestimmt werden kann, ist eine empirische Einheit die einzig praktische, da man sonst beständig in die Lage kommt, Messungen mit einem Mass ausführen zu müssen, dessen Wert einen geringeren Grad von Genauigkeit hat als die Messung selbst. Dass es eine wissenschaftliche Aufgabe von hohem Interesse ist, die Beziehung zwischen empirischer und absoluter Einheit festzustellen, braucht kaum bemerkt zu werden.

Die oben gegebene Definition der empirischen Einheit des elektrischen Widerstandes rührt von W. Siemens [1]) her. Sie hat sich früheren Versuchen empirischer Definitionen gegenüber sehr schnell Bahn gebrochen, da ein solcher Widerstand sich leicht reproduzieren lässt; die Wahl des Quecksilbers ist speziell dadurch begründet, dass die festen Metalle beträchtliche Verschiedenheiten des Leitvermögens zeigen, die von der Art ihrer Bearbeitung herrühren und sich nicht vollkommen beherrschen lassen; Quecksilber zeigt als Flüssigkeit derartige Verschiedenheiten der Molekularstruktur gar nicht und ist ausserdem leicht in genügenden Mengen rein zu haben.

Die oben in der Definition der Quecksilbereinheit gegebenen Bestimmungen drücken gleichzeitig alle Umstände aus, welche das Leitvermögen beeinflussen. Das Leitvermögen ist proportional dem Querschnitt, umgekehrt proportional der Länge und ändert sich bei den Leitern erster

---

[1]) Pogg. 110, 1. 1860.

Klasse in dem Sinne, dass es mit steigender Temperatur abnimmt. Ein cylindrischer oder prismatischer Leiter von der Länge l und dem Querschnitt q hat somit das Leitvermögen $L = \lambda \cdot \frac{q}{l}$ und den Widerstand $W = w \cdot \frac{l}{q}$. Dabei ist λ der Koeffizient des Leitvermögens, w der des Widerstandes; beide sind, wie erwähnt, reciprok. Reduziert man die betreffenden Grössen nach den eben mitgeteilten Formeln auf die Dimensionen der Quecksilbereinheit, so ist das Leitvermögen ein nur noch von der Natur der Substanz und der Temperatur abhängiges Verhältnis zwischen dem speziellen Wert für eine irgendwie geformte Flüssigkeits- und einer gleichgestalteten Quecksilbermasse.

3. **Das Ohmsche Gesetz.** Gleicht sich eine elektrische Differenz durch einen Leiter aus, so bestimmt die Geschwindigkeit, mit der dies erfolgt, das Leitvermögen. Haben wir es mit einer konstanten Elektricitätsquelle, einem „galvanischen Elemente" zu thun, so erhält sich die elektrische Differenz auf gleicher Höhe, und es wird um so mehr Elektricität in derselben Zeit sich durch den Leiter ausgleichen, je besser das Leitvermögen ist. Die Menge der Elektricität, die sich während der Zeiteinheit durch einen Querschnitt des Leiters ausgleicht, bestimmt die Intensität des galvanischen Stromes, die wir mit J bezeichnen wollen. Nennen wir die konstante elektrische Differenz elektromotorische Kraft und geben ihr den Buchstaben E, wobei wir von den Einheiten, nach denen diese Grössen gemessen werden, zunächst absehen wollen, so haben wir die von Ohm[1]) aufgestellte Beziehung

$$J = E \cdot L \text{ und } J = \frac{E}{W},$$

wenn wir den reciproken Wert des Leitvermögens, den Widerstand, mit W bezeichnen.

Über die Grösse L resp. W haben wir schon verfügt; es bleibt also zur empirischen Definition noch J oder E übrig. Beide haben eine solche erfahren. Man hat die Einheit der Intensität mit Hülfe des elektrolytischen Gesetzes von Faraday (s. w. u.) definiert als diejenige Intensität, welche in einer Minute (auch Sekunde) ein Milligramm-Äquivalent eines Elektrolytes, also z. B. 9 mg Wasser, zersetzt; die Einheit der elektromotorischen Kraft ist dann diejenige, welche diese Zersetzung hervorbringt, während der Widerstand der Stromleitung einer Quecksilbereinheit gleich ist. Oder man hat die Einheit der elektromotorischen Kraft empi-

[1]) Die galvan. Kette. Berlin 1827.

risch bestimmt, indem man die eines Daniellschen Elementes (Kupfer in konzentrierter Kupfervitriollösung und Zink in konzentrierter Zinkvitriollösung, beide Lösungen durch eine poröse Zelle getrennt) gleich Eins setzte; dann ist die empirische Einheit der Intensität diejenige, welche von einem Daniellschen Element erzeugt wird, wenn der Widerstand des Schliessungskreises eine Quecksilbereinheit beträgt.

Man wird immer verständlich bleiben, wenn man die letzterwähnte empirische Definition benutzt, d. h. die elektromotorischen Kräfte in Daniells (gewöhnlich $D = 100$) und die Widerstände in Siemensschen Quecksilbereinheiten S ausdrückt; auch für die nachfolgenden Darlegungen in diesem Buche werden diese Einheiten ausschliesslich benutzt werden.

Betreffs der Einzelheiten über den Nachweis der Richtigkeit des Ohmschen Gesetzes verweise ich auf das citierte Buch von G. Wiedemann.[1]) Hier soll nur erwähnt werden, dass Abweichungen von demselben mit Sicherheit nicht haben konstatiert werden können.

4. **Methoden der Widerstandsbestimmungen.** Von den sehr zahlreichen Versuchsanordnungen, die man zum Zweck von Widerstandsbestimmungen getroffen hat, sollen hier nur diejenigen erwähnt werden, welche für die hier zu besprechenden Untersuchungen wichtig geworden sind. Sie beruhen zum Teil auf der Anwendung des Ohmschen Gesetzes allein, wobei entweder die mit verschiedenen Widerständen und gleichen elektromotorischen Kräften erhaltenen Intensitäten gemessen werden, oder genauer für den zu bestimmenden Widerstand andere von bekannter Grösse so lange eingeschaltet werden, bis die Intensität in beiden Stromkreisen gleich ausfällt.

Viel bessere Anordnungen erhält man indessen, wenn man zu dem Gesetze von Ohm noch das von Kirchhoff über verzweigte Leiter hinzunimmt.[2]) Denkt man sich nämlich ein ganz beliebiges System von linearen Leitern beliebig verbunden, so kann man in demselben geschlossene Stromkreise und Knoten unterscheiden; letztere sind die Punkte, in denen drei oder mehrere Drähte sich treffen. Für jeden geschlossenen Stromkreis gilt das Ohmsche Gesetz $\Sigma J = \frac{\Sigma E}{\Sigma W}$, wo die Zeichen Σ die Summierung der betreffenden Grössen über den betrachteten Kreis zum Ausdruck bringen.

Für jeden Knoten aber gilt die Kirchhoffsche Kontinuitätsgleichung $\Sigma J = 0$, welche besagt, dass an keinem Knoten eine Anhäufung von Elektricität stattfinden kann; dabei sind die Intensitäten positiv zu rechnen,

[1]) Elektricität I, 317. [2]) Pogg. Ann. 64, 512. 1845 u. ff.



wenn der Strom sich zum Knoten bewegt, und negativ im umgekehrten Falle. Beide Gesetze gewähren stets so viel Gleichungen als erforderlich sind, um aus zwei der Grössen E, J und W die dritte bestimmen zu können. Man benutzt dabei das Ohmsche Gesetz am besten in der Form $\Sigma J \cdot W = \Sigma E$.

Die häufigste Anwendung findet die von Wheatstone angegebene Drahtkombination, welche beistehend skizziert ist. In E befindet sich ein Element von der elektromotorischen Kraft E, sonst sind keine weiteren thätig. Die Intensitäten und Widerstände sind in der Zeichnung beigeschrieben; J und R beziehen sich auf den ganzen Leiter aEd. Wir haben dann in den Knoten a und d $J = i_1 + i_3$ und $J = i_2 + i_4$, in b $i = i_1 - i_2$ und in den Kreisen abc, cbd, Eacd und Eabd folgeweise $i w + i_1 w_1 - i_3 w_3 = 0$, $i w + i_4 w_4 - i_2 w_2 = 0$, $JW + i_3 w_3 + i_4 w_4 = E$, $JW + i_2 w_2 + i_3 w_3 = E$. Eliminiert man die i_1, i_2, i_3, i_4, so folgt:

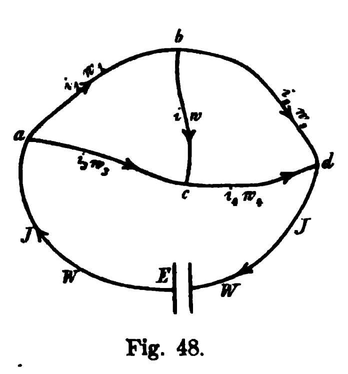


Fig. 48.

$$i = J \frac{w_3 w_2 - w_1 w_4}{(w_1 + w_3)(w_2 + w_4) + w(w_1 + w_2 + w_3 + w_4)},$$

oder, wenn auch J eliminiert wird,

$$i = E \cdot \frac{w_3 w_2 - w_1 w_4}{w(w_1 + w_2 + w_3 + w_4) W + (w_1 + w_2)(w_3 + w_4) + W(w_2 + w_4)(w_1 + w_3) + \cdots \cdots + w_1 w_2 (w_3 w_4) + w_3 w_4 (w_1 + w_2)}.$$

Durch passende Änderung eines der Widerstände $w_1 w_2 w_3 w_4$ kann man es dahin bringen, dass der Strom in bc, wo man ein empfindliches Galvanometer einschaltet, verschwindet. Alsdann wird $w_2 w_3 - w_1 w_4 = 0$ oder $w_1 : w_2 = w_3 : w_4$ oder auch $w_1 : w_3 = w_2 : w_4$.[1])

Die praktische Anwendung der Kombination zu Widerstandsbestimmungen erfolgt in der Weise, dass man in ab und cd zwei Drähte von gleichem Widerstand bringt; in ab kommt dann der zu bestimmende Widerstand und in bd der Rheostat, d. h. eine Vorrichtung, um beliebige Widerstände von bekannter Grösse einzuschalten. Hat man diesen so reguliert, dass das Galvanometer in der „Brücke" bc keinen Strom anzeigt, so ist der eingeschaltete Rheostatenwiderstand gleich dem zu bestimmenden.

5. **Widerstand der Elektrolyte.** Die Leiter zweiter Klasse verhalten sich vollkommen ähnlich denen der ersten Klasse, was die Ausbildung des

[1]) vgl. Wiedemann l. cit. 365, wo ein Druckfehler stehen geblieben ist.

Stromes und die Intensität in jedem Teile des Kreises betrifft; es kommt ihnen also gerade wie denen der ersten Klasse ein Widerstand resp. eine Leitfähigkeit zu. Nur macht die Bestimmung des Widerstandes insofern erhebliche Schwierigkeiten, als beim Durchgange des Stromes eine Zerlegung des Elektrolytes in seine Bestandteile eintritt. Dadurch wird zunächst die Zusammensetzung der Flüssigkeit verändert. Diesen Übelstand kann man allerdings durch Benutzung kurzdauernder und schwacher Ströme leicht auf ein unmerkliches Minimum reduzieren; es tritt aber gleichzeitig ein anderes Hindernis auf, das nicht so leicht überwunden werden kann. Durch die Ausscheidung der Zersetzungsprodukte an den Elektroden entstehen nämlich daselbst neue elektromotorische Kräfte, deren Richtung der des Hauptstromes entgegen geht und deren Grösse innerhalb weiter Grenzen schwankt, da sie von der Intensität und Dauer des Hauptstromes, der Grösse und Beschaffenheit der Elektroden, einem etwaigen Luftgehalt des Elektrolytes und zahlreichen anderen Faktoren abhängt. Unter solchen Umständen hört die Gültigkeit der für die Wheatstonesche Drahtkombination entwickelten Gleichung natürlich auf und zu einer neuen fehlen die Daten, da die neu entstandenen elektromotorischen Kräfte, die man mit dem Namen der Polarisation bezeichnet, ihrer Grösse nach unbekannt sind.

Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, kann man so verfahren, dass man die Polarisation durch Anwendung starker Ströme auf ihren höchsten Wert bringt und zwei Bestimmungen so ausführt, dass man in zwei Versuchen bei verschiedener Distanz der Elektroden durch Aus- oder Einschalten von metallischen Widerständen gleiche Stromstärken erzeugt. Die Methode ist von Becquerel und Horsford benutzt worden, sie giebt indessen nur schwierig sichere Werte, da die Konstanz der Polarisation nur schwer zu erhalten ist und der erforderliche starke Strom den schon erwähnten Übelstand der Veränderung der elektrolytischen Flüssigkeit mit sich bringt. Dass indes bei passender Anordnung auch diese Methode recht gute Resultate geben kann, geht aus einer neuerdings publizierten Versuchsreihe von Tollinger[1]) hervor, bei welcher durch Einschaltung zweier U-förmiger Flüssigkeitszellen in die beiden Zweige der Wheatstoneschen Kombination und Anwendung von Elektroden aus Platindraht in Form einer flachen Spirale Ergebnisse erzielt wurden, die mit anderweitig gewonnenen Daten recht gut stimmen.

6. **Bestimmungen von Beetz und Paalzow.** Dubois-Reymond hatte gefunden, dass amalgamierte Zinkelektroden in Zinkvitriollösungen sich

[1]) Wied. 1, 510. 1877.



nicht polarisieren. Dies Verhalten ist von Beetz[1]) benutzt worden, um mittelst der Wheatstoneschen Kombination die Widerstände von Zinkvitriollösungen zu bestimmen. Die Versuche sind insofern von Interesse, als sie die ersten sind, welche genaue Werte für den Widerstand von Elektrolyten gegeben haben. Auch haben sie einige interessante Thatsachen kennen gelehrt, wie den sehr starken Temperatureinfluss; das Leitvermögen nimmt zwischen 10° und 80° bei konzentrierten Lösungen um das Fünffache zu. Auch fand Beetz, dass zunehmender Salzgehalt das Leitvermögen erst steigert, dann aber wieder vermindert, so dass bei 30—35 Proz. ein Maximum auftritt, welches übrigens bei Änderung der Temperatur sich verschiebt.

Den gleichen Kunstgriff lehrte später Paalzow[2]) auf andere Lösungen anwenden, indem er den Strom durch Elektroden von amalgamiertem Zink in zwei Gefässe leitete, in welchen poröse, mit der zu untersuchenden Lösung gefüllte Thonzellen standen, die durch einen mit der gleichen Flüssigkeit gefüllten Heber kommunizierten. Der Widerstand dieser wenigstens für kurze und nicht starke Ströme unpolarisierbaren Kombination wurde unter Anwendung zweier verschiedener Heber bestimmt. Die Differenzen der so gefundenen Widerstände hängen nur von den Dimensionen der Heber und dem Widerstande der Flüssigkeit ab und nicht mehr von denen der Thonzellen etc. Durch Untersuchung einer Flüssigkeit von bestimmtem Widerstande, eventuell Quecksilber in den Hebern kann man die erhaltenen Werte auf Quecksilbereinheiten reduzieren. Die Methode ist gleichfalls nur von historischem Interesse als erste, welche zuverlässige Bestimmungen für beliebige Flüssigkeiten ermöglichte.

7. **Methode von F. Kohlrausch.** Bei weitem die beste Methode zur Bestimmung der Widerstände von Elektrolyten hat F. Kohlrausch angegeben. Dieselbe hat eine lange Entwickelung durchgemacht, bevor sie aus ihrer ersten, noch sehr ungefügen Gestalt[3]) durch successive Verbesserungen sich zu ihrer letzten, äusserst handlichen und sicheren Form[4]) entwickelte. Das Prinzip dieser Methode ist die Anwendung von Strömen, welche ihre Richtung im Leiter beständig wechseln; dadurch wird die Polarisation zwar nicht vermieden, wohl aber unschädlich gemacht, indem die durch den ersten Strom erzeugte elektromotorische Gegenkraft dem

---

[1]) Pogg. 117, 1. 1862.
[2]) Pogg. 136, 489. 1869.
[3]) Pogg. 138, 379. 1869.
[4]) Wied. 11, 653. 1880.

zweiten, mit letzterer gleichgerichteten Strome zu gute kommt u. s. w., so dass die gesamte Stromstärke keine Änderung erfährt. Damit dies vollkommen erreicht wird, darf die Polarisation nicht stark sein, man wird also den Strom möglichst oft wechseln und ausserdem grosse Elektroden benutzen, die zweckmässig noch mit Platinmohr überzogen (platiniert) werden. Derartige Wechselströme lassen sich zwar nicht in einem gewöhnlichen Galvanometer wahrnehmen, wohl aber bietet das Webersche Elektrodynamometer oder viel einfacher das Bellsche Telephon ein Mittel, das Verschwinden der Wechselströme im Brückendraht der Wheatstoneschen Kombination zu erkennen.

Zur Erzeugung der Wechselströme dient ein durch einige Bunsenschen Elemente getriebener Induktionsapparat mit massivem Eisenkern, welcher vorteilhaft die früher von Kohlrausch angewandten Stromerzeuger, Induktionssirene und Sinusinduktor, ersetzt. In bezug auf die Einzelheiten der Technik muss ich auf die citierte Abhandlung verweisen; der ganze erforderliche Apparat beschränkt sich auf einen kleinen Induktionsapparat, einen Messdraht, eine Reihe von Vergleichswiderständen, 10,100 und 1000 Einheiten gross und ein Widerstandsgefäss mit platinierten Elektroden. Letzterem Teil ist neuerdings von S. Arrhenius[1]) eine sehr zweckmässige Form gegeben worden, die beistehend abgebildet ist; a und b sind die Elektroden, zu welchen der Strom durch dicke, in Glasröhren eingeschlossene Platindrähte geführt wird. Diese sind unverrückbar in dem Pfropfen befestigt, mit welchem die Vorrichtung in das Gefäss von der Form einer Proberöhre gesetzt wird.

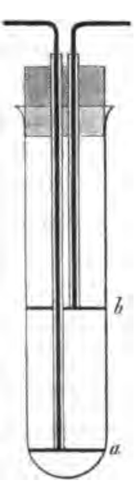


Fig. 49.

8. **Allgemeine Resultate.** F. Kohlrausch hat seit einer Reihe von Jahren, teils allein, teils gemeinsam mit Nippoldt und Grotrian eine grosse Zahl von Widerstandsbestimmungen wässeriger Lösungen ausgeführt,[2]) so dass wir gegenwärtig über das Verhalten derselben gegen den elektrischen Strom ein so sicheres und vollständiges Bild haben, wie kaum für irgend eine andere Eigenschaft.

Die Abhängigkeit des Leitvermögens vom Gehalt der wässerigen Lösung verläuft im allgemeinen so, dass mit steigendem Gehalte das Leitvermögen zunimmt, aber langsamer als der Gehalt. Von der Löslichkeit

---

[1]) Bihang till k. Vet.-Ak. Handl. 8, No. 13. S. 17. 1884. [2]) Pogg. 138, 379. 1869; ib. 151, 378. 1874; ib. 154, 1 u. 215. 1875; ib. 159, 233. 1876. Zusammenfassung der Ergebnisse Wied. 6, 1 u. 145. 1879.

des betreffenden Elektrolytes hängt es dann ab, ob bei steigendem Gehalte ein Maximum des Leitvermögens erreicht wird. Die Thatsache, dass ein solches existiert, war bereits vor Beetz' Untersuchungen am Zinkvitriol bekannt (zuerst hat sie wohl Matteucci beobachtet), Kohlrausch hat dasselbe ferner bei folgenden Stoffen gefunden:

Kali, Natron, Ammoniak und wahrscheinlich Lithion;

Fluorkalium, Kaliumcarbonat und -acetat, Natriumacetat, Lithium- und Calciumchlorid, Calciumnitrat, Magnesiumchlorid und -nitrat (wahrscheinlich), Zinksulfat;

Salzsäure, Bromwasserstoff, wahrscheinlich Jodwasserstoff, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure.

Um die Beziehung zwischen Prozentgehalt und Leitvermögen auszudrücken, ist von Kohlrausch die gewöhnliche Interpolationsformel, doch ohne konstantes Glied benutzt worden, da das Leitvermögen des Wassers sich nicht erheblich von Null unterscheidet; wir werden also haben $L = ap + bp^2 + cp^3 + \cdots$, wo L das Leitvermögen und p den Prozentgehalt darstellt. In vielen Fällen genügen zwei Glieder, namentlich bei verdünnten Lösungen, wobei stets b negativ ist. Indessen ist diese Darstellungsweise zur Ermittelung stöchiometrischer Beziehungen nicht zweckmässig; man bezieht das Leitvermögen nicht auf Gewichtsprozente, sondern auf solche Lösungen, wie sie in der Massanalyse gebräuchlich sind, bei denen in gleichen Volumen eine gleiche Anzahl von Äquivalenten der verschiedenen Stoffe enthalten ist. Von der Beziehung auf die Molekulargewichte sieht man dabei am besten ab, da die Leitung ganz an die Elektrolyse gebunden ist und somit nur von den elektrolytischen Äquivalenten bestimmt wird. Als Norm benutzt Kohlrausch dieselbe Bestimmung, welche auch in der Massanalyse angenommen ist: ein Gramm-Äquivalent im Liter der Lösung. Als Normaltemperatur ist 18° C. festgesetzt. Eine derartige Lösung ist also vom Gehalt $m = 1$; für eine nur halb so starke haben wir $m = 0{\cdot}5$ zu setzen; Kohlrausch nennt m den Molekulargehalt der betreffenden Lösung.

Die Abhängigkeit des Leitvermögens vom Molekulargehalte lässt sich natürlich gleichfalls durch die gewöhnliche Interpolationsformel darstellen, die für verdünnte Lösungen sich gleichfalls auf zwei Glieder reduziert. Kohlrausch setzt das Leitvermögen $L = \lambda m - \lambda' m^2$ und nennt die Grösse λ, die Grenze, der dasselbe bei unbegrenzter Verdünnung zustrebt, das molekulare Leitvermögen des Stoffes in wässeriger Lösung. Ich gebe zunächst eine Tabelle über das letztere:

Molekulares Leitvermögen bei 18° C.

$\lambda \cdot 10^8$.

	Cl	Br	J	NO_3	$C_2H_3O_2$	$\frac{1}{2}SO_4$	$\frac{1}{2}CO_3$	OH
K	975	1036	1030	922	697	788	783	1977
NH_4	954	1029*	1016	934	—	765	—	—
Na	815	813*	845	758	546	634	555	1782
Li	701	—	758	—	—	513	—	1500
Ag	—	—	—	845	—	—	—	—
H	3232	3107	3280	3344	—	2064	—	—
$\frac{1}{2}$Ba	794	882	881*	692	—	—	—	1661
$\frac{1}{2}$Sr	774	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$Ca	750	729*	734*	713	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$Mg	719	—	—	685	—	369	—	—
$\frac{1}{2}$Zn	681*	692*	705*	—	—	336	—	—
$\frac{1}{2}$Cu	—	—	—	720*	—	326	—	—

Die mit * versehenen Zahlen sind von Lenz bestimmt.

Der Anblick der vorstehenden Tabelle lässt unmittelbar eine Reihe von Beziehungen erkennen. Die Werte für Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff stimmen nahe überein, und zwar erstreckt sich die nahe Gleichheit, wie hervorgehoben werden mag, auch auf konzentriertere Lösungen. Ebenso zeigen die drei Haloidverbindungen der Metalle nahezu gleiche Werte. Letztere Thatsache ist von Lenz [1]) zu derselben Zeit aufgefunden worden, als Kohlrausch die Beziehungen der Wasserstoffsäuren ermittelt hatte. Das grösste Leitvermögen kommt den Säuren zu, in zweiter Linie stehen die Ätzalkalien, dann kommen die Kali- und Ammoniaksalze mit nahezu identischen Werten, die Natron- und Lithionsalze in absteigender Reihe. Eine gleiche Reihe bilden die Salze der Erdalkalimetalle und die der Magnesiagruppe.

Die genannten Beziehungen gelten für verdünnte Lösungen; es fragt sich, wieviel von denselben bei konzentrierteren Lösungen sich erkennen lässt. Die angehängten Tafeln geben ein Bild von den fraglichen Verhältnissen, indem in den Kurven die Werte für den Molekulargehalt als Abscissen, diejenigen für das Leitvermögen als Ordinaten angenommen sind. Man überzeugt sich, dass die Kurven in sehr regelmässiger Weise divergieren, so dass keine Schnitte und Kreuzungen von Belang auftreten. Eine Ausnahme machen die Ätzalkalien, für die indessen besondere Verhältnisse wahrscheinlich sind, so dass sie einstweilen aus der Betrachtung weggelassen werden können.

Abgesehen von dieser Ausnahme werden also die hervorgehobenen allgemeinen Regelmässigkeiten nicht wesentlich gestört, wenn wir zu

[1]) Pogg. 160, 425. 1877.

grösseren Verdünnungen übergehen. In bezug auf weitere Eigentümlichkeiten der Kurven muss ich auf die Abhandlung selbst verweisen (l. cit. 184).

Auch der Einfluss der Temperatur, dessen numerischer Wert beim elektrischen Leitvermögen grösser ist, als bei den meisten anderen Eigenschaften der Salzlösungen — er schwankt zwischen den Grenzen 0·0087 oder $^1/_{115}$ bis 0·072 oder $^1/_{14}$ pro Grad — zeigt ähnliche Regelmässigkeiten. Berechnet man den Temperaturkoeffizienten für sehr verdünnte Lösungen, so ergiebt sich derselbe für die meisten Salze innerhalb geringer Grenzen übereinstimmend. Für die Chloride sind die äussersten Werte 0·0211 und 0·0233, für sämtliche untersuchten Salze 0·0211 und 0·0244. Die oben gegebenen Beziehungen sind also auch nicht an die Temperatur von 18° gebunden, sondern finden sich in ganz analoger Weise auch bei anderen Temperaturen wieder; insbesondere zeigen sich die Temperaturkoeffizienten solcher Stoffe, die gleiches molekulares Leitvermögen haben, ebenfalls gleich, und bei analogen Verbindungen ordnen sie sich in dieselbe Reihe, welche die Leitfähigkeiten einhalten, nur im umgekehrten Sinne.

„Je besser ein Körper leitet, desto langsamer wächst im allgemeinen sein Leitvermögen mit der Temperatur; mit anderen Worten: Die Unterschiede des Leitvermögens verschiedener Körper vermindern sich im allgemeinen mit höherer Temperatur."

Die hervorgehobenen Regelmässigkeiten lassen sich zum Teil vertiefen und anschaulich begründen. Das kann indessen erst geschehen, nachdem die enge Beziehung zwischen dem Leitvermögen und den Vorgängen der chemischen Zerlegung durch den Strom oder der Elektrolyse auseinandergesetzt worden ist. Alsdann sollen auch die Relationen besprochen werden, welche sich zwischen der Leitfähigkeit und anderen, von der Molekularbewegung abhängigen Eigenschaften, der inneren Reibung und der Diffusionsgeschwindigkeit, mehr oder weniger deutlich herausgestellt haben.

9. **Die Elektrolyse.** Die Thatsache, dass chemisch zusammengesetzte Körper durch die Wirkung des galvanischen Stromes in ihre Bestandteile zerlegt werden können, scheint zuerst von Nicholson und Carlisle[1]) erkannt worden zu sein, sehr bald nachdem Volta das wissenschaftliche Studium der von Galvani entdeckten Berührungselektricität begonnen hatte. Sie wurde alsbald ein Gegenstand eifriger Arbeit.

Zwei Forscher insbesondere sind es, die einen grossen Teil ihrer wissenschaftlichen Thätigkeit den eben erwähnten Erscheinungen widmen

---

[1]) Gilb. 6, 340. 1800.



und ihre Erfahrung darüber für den theoretischen Ausbau der Chemie selbst zu verwerten suchen. Zunächst ist Berzelius zu nennen, dessen gemeinsam mit Hisinger ausgeführte Erstlingsarbeit[1]) die Wirkung des galvanischen Stromes auf eine grosse Zahl von neutralen Salzen zum Gegenstande hat. Die Autoren erkannten, dass der galvanische Strom die Salze zerlegt und ihre Bestandteile, als welche sie die Säuren und Basen ansahen, um die Pole versammelt. Dabei gehen zum negativen Pole die brennbaren Körper, die Alkalien und Erden; zum positiven Pole geht der Sauerstoff, gehen die Säuren und oxydierten Körper. Sie erkannten bereits, dass ebendasselbe Element je nach der Verbindung, aus der es abgeschieden wird, zu verschiedenen Polen gehen kann; so geht der Stickstoff aus dem Ammoniak nach dem negativen, aus der Salpetersäure nach dem positiven Pole. Die Form, in welcher die ausgeschiedenen Stoffe erscheinen, hängt ab von ihrer Verwandtschaft zu den Poldrähten, von ihrer gegenseitigen Verwandtschaft und endlich von ihrer „Kohäsion“.

Die grosse Allgemeinheit der galvanischen Zersetzungserscheinungen veranlasste Berzelius, die Elektricität als identisch mit der chemischen Verwandtschaft zu betrachten, und man sieht die Eindrücke jener ersten Versuche bestimmend auf seine Anschauungen durch seine ganze grossartige Forscherlaufbahn wirken, indem er bis zu seinem Lebensende die chemischen Verbindungen sich nicht anders als binär gegliedert und in ihren Gliedern den Gegensatz von positiv und negativ darstellend denken mochte. Der Eindruck jener Arbeiten wurde noch verstärkt durch die glänzenden Entdeckungen H. Davys, des anderen grossen Elektrochemikers jener Tage, der durch seine Zerlegung der bis dahin für einfach gehaltenen Alkalien und Erden mit Hülfe des galvanischen Stromes ein neues Licht über einen grossen und wichtigen Teil der Chemie warf. Diese Versuche, die damals nur mit sehr grossen Batterien gelangen, schienen so klar zu erweisen, wie entsprechend der grossen Verwandtschaft der Alkalimetalle zum Sauerstoff auch beträchtliche Elektricitätsmengen zur Zerlegung der Verbindungen erforderlich waren, dass es im ersten Jahrzehnt unseres Jahrhunderts wohl kaum einen Chemiker geben mochte, der einen Zweifel an der elektrischen Natur der chemischen Verwandtschaft hegte.

Nach diesem ersten grossen Einfluss der Elektricitätslehre auf die Chemie hört die Wechselwirkung zwischen beiden fast ganz auf. Zwar wurde in der Physik der Streit zwischen den Anhängern der beiden Theorien der galvanischen Wirkung, der Kontakttheorie und der chemischen,

---

[1]) Gilb. 27, 260. 1807, aus Afhand. i Fys., Kemi och Miner. 1806.



auf das lebhafteste geführt, doch hatte derselbe keine Bedeutung für die Entwickelung der Chemie. Von den Urhebern der elektrischen Theorie der chemischen Verwandtschaft wurden keinerlei Konsequenzen aus derselben gezogen, über die sich diskutieren oder experimentieren liess; um so weniger konnte sie angegriffen oder widerlegt werden.

10. **Das elektrolytische Gesetz von Faraday.** Im Jahre 1833 veröffentlichte Faraday[1]) das von ihm bei seinen Experimentaluntersuchungen über Elektricität und Magnetismus entdeckte Gesetz der „festen elektrolytischen Aktion". Dasselbe sagt zweierlei aus. Erstens, dass bei jeder Zersetzung durch den elektrischen Strom die zersetzte Menge des Elektrolytes proportional der Menge der durchgegangenen Elektricität ist. Zweitens, dass die gleiche Elektricitätsmenge beim Durchgange durch verschiedene Elektrolyte solche Mengen der verschiedenen Stoffe ausscheidet, dass dieselben unter einander im Verhältnisse der chemischen Äquivalentgewichte stehen.

Beide Teile des Gesetzes erfuhren lebhaften Widerspruch von demjenigen, den dasselbe am nächsten anging, von Berzelius. Der Schöpfer und überzeugte Verteidiger der elektrischen Theorie der chemischen Verwandtschaft konnte sich nicht verhehlen, dass diese und das Gesetz der festen elektrolytischen Aktion mit einander schwerlich zu vereinigen waren. So bemängelte er denn den ersten Teil des Gesetzes, um den zweiten verwerfen zu können,[2]) indem er neben der elektrolytischen Leitung der Elektricität durch flüssige zusammengesetzte Stoffe noch eine ohne Zersetzung verlaufende annahm. Auch Faraday hat gelegentlich diese Annahme erwogen; spätere Forscher, unter denen zunächst Buff[3]) zu nennen ist, haben indessen nachgewiesen, dass in weitestem Umfange eine strenge Proportionalität zwischen der Elektricitätsmenge, die durch einen Elektrolyt gegangen ist und der dabei zersetzten Substanzmenge besteht.

Der eigentlich gefährliche Teil für die elektrochemische Theorie war Berzelius der Satz von der elektrochemischen Äquivalenz, der sich für ihn mit der Behauptung deckte, dass alle durch den Strom zerlegbaren Stoffe durch gleich grosse Verwandtschaftskräfte zusammengehalten werden, da sie durch gleiche Elektricitätsmengen zerlegt werden. Er stellte denselben daher rundweg in Abrede, denn er gelangte, indem er die Konsequenzen zog, zu „Schlüssen, die nur einer kleinen Anwendung von Logik bedürfen, um verworfen zu werden."

---

[1]) Phil. trans. 1834, 77; Pogg. 33, 301. 1834. [2]) Lehrb. I, 99. 1843.
[3]) L. A. 85, 1. 1853.

Anderweitige Angriffe auf das Gesetz von Faraday bezogen sich hauptsächlich auf die Möglichkeit, dass ein Elektrolyt auch metallisch leiten könne; sie haben im Fortschritte der Wissenschaft alle ihre Erledigung gefunden, so dass gegenwärtig das elektrolytische Gesetz als eines der wenigen Naturgesetze dasteht, deren Geltung eine allgemeine und unbedingte ist. [1])

11. **Elektrolyte.** Aus dem Begriffe der Elektrolyse geht schon hervor, dass nur zusammengesetzte Stoffe elektrolytisch leiten können, doch haben keineswegs alle Verbindungen die Fähigkeit die Elektricität unter Zerlegung zu transportieren, und ebenso wenig ist die „metallische" Leitfähigkeit ohne Zersetzung auf elementare Stoffe beschränkt. Eine sichere Bestimmung der Bedingungen, welche die eine oder andere Art hervorbringen, ist trotz der darauf gerichteten Bestrebungen nicht ermöglicht worden; im allgemeinen lässt sich folgendes darüber sagen:

Zu den Leitern erster Klasse gehören vor allen Dingen die Metalle, und zwar sowohl die reinen wie die gemengten oder legierten.

Eine Reihe anderer Elemente, welche an der Grenze von Metallen und Nichtmetallen stehen, wie Arsen und Tellur, zeigen gleichfalls metallische Leitung, ebenso Kohle, Selen und Phosphor in denjenigen Modifikationen, deren Eigenschaften auch sonst denen der Metalle sich nähern. Die Verbindungen der Leiter erster Klasse unter einander leiten gleichfalls metallisch.

Elektrolysierbar sind vor allen Dingen die salzartigen Verbindungen, so dass Hittorf allgemein ausgesprochen hat: „Elektrolyte sind Salze." Freilich wird in dieser Fassung der Begriff ein wenig unbestimmt. Jedenfalls lässt sich nicht verkennen, dass solche Verbindungen, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich aus ihren elektrolytischen Bestandteilen zu bilden vermögen und welche mit anderen Verbindungen leicht Umsetzungen erfahren, auch meist Elektrolyte sind. Dabei muss die merkwürdige, von Kohlrausch betonte Thatsache hervorgehoben werden, dass keine ungemischte Flüssigkeit bekannt ist, welche bei gewöhnlicher Temperatur gut elektrolytisch leitet; sogar das Wasser ist in vollkommen reinem Zustande ein Nichtleiter von der Ordnung des Alkohols und Äthers. Dagegen leiten geschmolzene Salze meist gut, wenn auch weniger als konzentrierte Lösungen.

Die von Berzelius aufgestellte elektrochemische Spannungsreihe giebt ebenfalls einige Anhaltspunkte zur Beurteilung der elektrolytischen Leit-

---

[1]) Über die Prüfungen des elektrolytischen Gesetzes vgl. Wiedemann, Elektr. II, 483.



fähigkeit, indem im allgemeinen die Verbindungen um so besser elektrolysiert werden, je weiter ihre Bestandteile von einander in der Reihe entfernt sind. Ein gewisser Gegensatz der Eigenschaften der Bestandteile scheint somit wesentlich zu sein. Als elektropositive Bestandteile oder Kationen treten die Metalle, die metallähnlichon Radikale (Ammonium u. dgl.) und Wasserstoff auf, als elektronegative oder Anionen nur die Elemente Chlor, Brom, Jod, Fluor, Sauerstoff und Schwefel (in Lösungen wahrscheinlich noch Selen und Tellur) und die den genannten Elementen analogen Säureradikale (NO_3, SO_4 u. dgl.). Die Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen, speziell das ganze Heer der organischen Stoffe, soweit sie nicht Salze sind, zeigen sich als Nichtelektrolyte. Es scheint unzweifelhaft, dass diese Eigenschaft im Zusammenhange steht mit der diesen Verbindungen eigentümlichen Langsamkeit der Reaktionen; während die Zeit, welche zwischen dem Momente der Berührung und dem der vollkommenen Verbindung etwa bei Kali und Schwefelsäure vergeht, unmessbar klein ist, beansprucht Alkohol und Essigsäure zu einer ganz analogen Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur etwa vier Jahre.

12. **Lösungen als Elektrolyte.** Wie schon erwähnt sind Lösungen und Gemenge sehr häufig weit bessere Leiter, als die Bestandteile für sich. Es ist nicht wahrscheinlich, dass diese Verbesserung der Leitfähigkeit oder Zunahme der elektrolytischen Zersetzbarkeit auf der erhöhten Beweglichkeit beruht, welche die Teilchen erhalten. Abgesehen davon, dass beim Mengen zweier Flüssigkeiten von einer Zunahme der Beweglichkeit der Einzelmolekeln kaum die Rede sein kann, ist auch die Leitfähigkeit fester Körper in aufgelöstem Zustande ganz und gar von der Natur des Lösungsmittels abhängig; Lenz[1]) fand z. B., dass Pikrinsäure in Äther gelöst gar nicht leitet, während die Lösung derselben in wässerigem Alkohol ohne Schwierigkeit elektrolytisch zerlegt wird; derselbe fand, dass alkoholische Salzlösungen um so schlechter leiten, je weniger Wasser der Alkohol enthielt, und die Zahlen zeigten einen derartigen Verlauf, dass für absolut-alkoholische Lösungen vollständiges Nichtleiten wahrscheinlich ist.

Diese Thatsachen weisen darauf hin, dass das Wasser in den elektrolytischen Lösungen eine wichtige Rolle chemischer Art spielt. Dieselbe wird wesentlich als eine Lockerung des Molekularbestandes der Elektrolyte aufzufassen sein, welche durch die chemische Verwandtschaft des Wassers zu den Bestandteilen der Salze, Säure und Basis, veranlasst wird. Bemerkenswert ist dabei freilich die Thatsache, dass auch die meisten

[1]) Mém. Pet. Acad. 30, No. 9. 1882.

Säuren im unverdünnten Zustande, wie flüssiger Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff, Schwefelsäure und wahrscheinlich auch Salpetersäure nahezu vollständig isolieren, während sie mit Wasser gemischt die besten der bekannten Leiter zweiter Klasse bilden; doch bei diesen ist man auch auf anderem Wege dazu gelangt, spezielle Wirkungen des Wassers anzunehmen, die anderer Art sind, als die für Salze oben angedeuteten.

Die hier gegebenen Andeutungen werden ihre weitere Ausführung in späteren Kapiteln erfahren.

13. **Elektrolytische Äquivalente.** Eine charakteristische Eigentümlichkeit der Elektrolyte ist die, dass ihre Bestandteile sich stets binär gliedern, ganz abgesehen von der Zahl der Atome, welche in der Molekel enthalten sind. Diese Thatsache ist natürlich eine Folge der Beschaffenheit des elektrischen Stromes; sie veranlasste indessen Berzelius, für sämtliche chemischen Verbindungen, sie mochten Elektrolyte sein oder nicht, eine binäre Gruppierung der Atome anzunehmen.

Derjenige Bestandteil eines Elektrolytes, welcher in der Richtung des positiven Stromes fortgeführt wird, hat durch Faraday den Namen Kation, der andere, welcher gegen die Richtung des (positiven) Stromes wandert, den Namen Anion erhalten; allgemein heissen die Bestandteile Ionen, wofür Loth. Meyer das sprachgemässere Ionten vorschlägt. Da das Kation in der Richtung des positiven Stromes geht, so entfernt es sich von dem mit dem positiven Pole der galvanischen Batterie in Verbindung stehenden Ende des Elektrolytes, um sich an dem anderen, mit dem negativen Pole verbundenen auszuscheiden. Man nennt die Enden der Leiter erster Klasse, welche die Batterie mit dem Elektrolyt verbinden, die Elektroden, und zwar die mit dem positiven Pole in Verbindung stehende die positive und umgekehrt; an der negativen Elektrode wird sich daher das Kation ausscheiden, an der positiven das Anion; dem entsprechend erhält erstere den Namen Kathode, die zweite den Namen Anode.

Der zweite Teil des Gesetzes von Faraday besagt, dass die durch den gleichen Strom abgeschiedenen Ionen verschiedener Elektrolyte unter einander im Verhältnis der chemischen Äquivalente stehen. Hierbei ist zwischen Äquivalent und Atom ein Unterschied zu machen. Da nämlich häufig ein Atom eines Elementes sich mit mehreren Atomen eines anderen verbinden kann, muss man den Atomen einen entsprechend verschiedenen Bindungswert, oder wie man es gegenwärtig meist nennt, eine verschiedene Valenz zuschreiben. Im Verhältnis der Bindungswerte oder Valenzen hat man nun die Äquivalente anzusetzen; ist A das Atomgewicht und n die Valenz, so ist $\frac{A}{n}$ das Äquivalent. Der letzte Begriff ist der

ältere; er rührt daher, dass in analogen Verbindungen eines Elementes mit mehreren anderen, z. B. eines Metalles mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor, gewisse Gewichtsteile der letzteren als einander ersetzend oder vertretend angesehen werden können. Früher wählte man die Atomgewichte gern so, dass sie mit den Äquivalenten übereinstimmten; man nahm z. B. $O = 8$ und $S = 16$ an, damit O, S und Cl äquivalent wurden, d. h. sich zu gleichen Atomen ersetzten. Gegenwärtig ist man aus anderen Gründen zu abweichenden Zahlen übergegangen; man setzt $O = 16$ und $S = 32$ und muss demgemäss zwei Atome Chlor einem Atom Sauerstoff oder Schwefel äquivalent setzen.

Es ist hier nicht der Ort auf die Schwierigkeiten des Valenzbegriffes einzugehen. Für die Elektrolyse kommen sie zunächst nicht in betracht. Die vorstehende Erörterung hat nur den Zweck, die Beziehung des Faradayschen Gesetzes zu den jetzt gebräuchlichen Molekularformeln klar zu legen. Man kann dieselbe mit Ladenburg dahin ausdrücken, dass der gleiche Strom in verschiedenen Elektrolyten gleich viele Valenzen löst, wobei natürlich nur die Valenzen zwischen den Ionen, an der „Trennungsstelle“ der Molekel, in betracht kommen.

Als Illustration zur letzten Bemerkung diene die Erläuterung der Elektrolyse des Kupferchlorürs und des Kupferchlorids oder -sulfats. Schaltet man hinter einander zwei Zersetzungszellen mit diesen Stoffen in denselben Stromkreis, so erhält man auf 2 g Wasserstoff im Voltameter aus dem Chlorür 126, aus dem Chlorid 63 g Kupfer. Nun wird Kupfer gegenwärtig als zweiwertig aufgefasst, sein Atomgewicht ist 63, sein Äquivalent daher $\frac{63}{2} = 31 \cdot 5$. Betrachtet man indes die Formeln des Kupferchlorürs Cu_2Cl_2 und des Kupferchlorids $CuCl_2$, so überzeugt man sich, dass bei der Abtrennung von zwei einwertigen Chloratomen im ersten Falle zwei Atome oder vier Äquivalente, im zweiten Falle nur zwei Äquivalente Kupfer frei werden. Ob dem Kupferchlorür die Formel Cu_2Cl_2 oder, analog dem Chlorsilber nach gewöhnlicher Schreibart, CuCl zukommt, kann mit den gegenwärtigen Hülfsmitteln nicht entschieden werden; das ausgeschiedene Kupfer zeigt sich von dem aus Oxydsalzen elektrolysierten nicht verschieden.

14. **Elektrolyse der Salze.** Als Resultate der Elektrolyse erscheinen an den Elektroden sowohl primäre wie sekundäre Produkte, deren Unterscheidung nicht immer ganz leicht ist. Indem nämlich die Ionen im Momente der Ausscheidung auf die Flüssigkeit, in der sie entstehen, einwirken, geschehen mancherlei chemische Prozesse, welche gleichzeitig mit der Elektrolyse verlaufen, so dass sie sich zeitlich nicht von derselben

trennen lassen. In vielen Fällen hilft das elektrolytische Gesetz die primären von den sekundären Produkten unterscheiden, sicherer noch kann man dazu die begleitende Erscheinung der Ionenwanderung, die weiter unten besprochen werden soll, benutzen.

Die einfachsten und unzweideutigsten Erscheinungen ergiebt die Elektrolyse binär zusammengesetzter salzartiger Verbindungen im geschmolzenen Zustande. So zerfällt Chlorkalium, Chlorsilber etc. einfach in das Metall einerseits und Chlor andererseits. Je nach den Umständen, unter welchen das erfolgt, erhält man die Produkte der Elektrolyse entweder rein oder verbunden mit der Substanz der Elektroden, dem Sauerstoff der Luft etc. Über die primären Produkte kann hier kein Zweifel herrschen. Auch Sauerstoffsalze zerfallen in derselben Weise, nur gelingt es bei ihnen selten, der primären Produkte habhaft zu werden.

Gelöste Salze verhalten sich ähnlich; die Erscheinung wird aber fast immer durch sekundäre Prozesse getrübt. Zerlegt man z. B. eine Lösung von Kaliumsulfat, K_2SO_4, so erscheint an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff, so dass es den Anschein hat, als werde nur Wasser zerlegt. In der That ist auch früher die Elektrolyse in diesem Sinne aufgefasst worden, indem man annahm, dass durch Zusatz des Salzes das für sich nicht oder kaum elektrolysierbare Wasser auf eine nicht näher erklärte Weise leitend werde. Als später festgestellt wurde, dass gleichzeitig äquivalente Mengen von Kali und Schwefelsäure an den Elektroden auftraten, nahm man an, dass gleichzeitig äquivalente Mengen von Wasser und Salz zersetzt würden; diese Annahme widersprach aber dem elektrolytischen Gesetze.

Es kostete sehr viel Mühe, die nächstliegende und den Thatsachen gegenüber einzig haltbare Auffassung zur Geltung zu bringen, die noch dazu den Vorteil hatte, dass sie die ganz analogen Klassen der Sauerstoff- und Haloidsalze unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt stellte. Daniell und Miller haben das Verdienst, in ihren bahnbrechenden Untersuchungen über die Elektrolyse zusammengesetzter Verbindungen [1]) die schon früher von Dulong geäusserte Ansicht, dass in den Sauerstoffsalzen das Säureradikal (Säure minus Wasserstoff) als dem Chlor etc. der Haloidsalze entsprechend angesehen werden muss, wieder in den Vordergrund gestellt und als Basis für das Verständnis der elektrolytischen Vorgänge benutzt zu haben. Nach dieser Ansicht, die später namentlich von Hittorf erfolgreich entwickelt und verteidigt wurde, findet gar kein Unterschied der Ionen statt, ob ein Salz in geschmolzenem oder gelöstem Zustande elek-

[1]) Pogg. Erg, I, 565. 1842 u. ib. 64, 18. 1845.



trolysiert wird; es wird stets einerseits Metall (resp. ein metallähnliches Radikal oder Wasserstoff), andererseits der mit dem Metalle etc. verbundene Anteil, ob er nun einfach oder zusammengesetzt ist, ausgeschieden. Um zu unserem Beispiele zurückzukehren, spaltet sich Kaliumsulfat in K_2 und SO_4. Das Auftreten von Wasserstoff an der Kathode rührt von der Reaktion des Kaliums auf das Lösungswasser her, wodurch die beiden sekundären Produkte der Elektrolyse, nämlich Wasserstoff und Kali ($K_2 + 2H_2O = H_2 + 2KOH$) entstehen. An der Anode erscheint der Atomkomplex SO_4, welcher unter den Versuchsumständen gleichfalls nicht existenzfähig ist und mit Wasser Schwefelsäure und Sauerstoff giebt, $SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$, ähnlich wie unter gleichen Umständen Chlor, wenigstens teilweise, Chlorwasserstoff und Sauerstoff bildet, $Cl_2 + H_2O = 2HCl + O$.

Dass der bei der Elektrolyse der Salze an der Kathode entwickelte Wasserstoff nur sekundär ist, hat Hittorf[1]) nachgewiesen. Bei der Elektrolyse von Eisensulfat, $FeSO_4$, erscheint an der Kathode ein Gemenge von Eisen und Eisenoxydul, während Wasserstoff entweicht. Wäre letzterer primär und das Eisen ein Einwirkungsprodukt des nascierenden Wasserstoffs auf das Salz in der Lösung, so müsste die Summe von Wasserstoff plus dem ausgeschiedenen Eisen dem in einem eingeschalteten Voltameter gleichzeitig ausgeschiedenen Kupfer äquivalent sein. Statt dessen ist allein das Eisen äquivalent und der Wasserstoff daher nur sekundär durch Oxydation des letzteren auf Kosten des Wassers entstanden.

Es ist lehrreich die Kette von Irrtümern zu verfolgen, welche sich an dieser Stelle durch die Wissenschaft fortgeschleppt hat. Durch die missverständliche Auffassung der Elektrolyse von Alkalisalzen wurde Berzelius dahin geführt, Säure und Basis als Bestandteile der Salze anzusehen und nicht als Stoffe, aus denen sie sich bilden können. Um diese Ansicht durchzuführen war weiter erforderlich, als Basen die Oxyde, welche unmittelbar gar keine basischen Eigenschaften zeigen und als Säuren die Anhydride, denen ebenfalls die charakteristischen sauren Eigenschaften abgehen, anzusehen. Schliesslich mussten dann die Sauerstoffsalze von den Haloidverbindungen, trotz ihrer vollkommenen Analogie, getrennt werden. Wäre Berzelius von der Elektrolyse der Silber- oder Kupfersalze ausgegangen und hätte das Metall als primäres Ion angesehen, so wäre das alles unnötig gewesen; der Wissenschaft wären lange Jahre des Kampfes erspart geblieben, sowie Berzelius das bittere Gefühl, dass die Entwickelung der Chemie über seinen Kopf hinweg ging.

---

[1]) Pogg. 89, 208. 1853.



15. **Erklärung der Elektrolyse.** Aus dem vollständigen Parallelismus zwischen der Bewegung der Elektricität durch den Elektrolyt und der Aussonderung von dessen Bestandteilen oder Ionen, welcher in dem elektrolytischen Gesetze Faradays zum Ausdrucke kommt, ist auf einen ursächlichen Zusammenhang beider Erscheinungen zu schliessen. Man kann sich zunächst rein formal so ausdrücken, dass man sagt, die Bewegung der Elektricität sei an die der Ionen gebunden, oder die Elektricität wandere gleichzeitig mit den Ionen. Versucht man indessen sich diese gemeinsame Bewegung etwa so zu veranschaulichen, dass man jedes durch den elektrischen Vorgang abgeteilte Atom (resp. jeden Atomkomplex) mit einer bestimmten gleichen Quantität elektrischen Fluidums beladen zur anderen Elektrode wandern lässt, wo es dieses abgiebt und dann in Ruhe bleibt, so zeigen sich erhebliche Schwierigkeiten. Zum Teil liegen sie darin, dass die Wirkung des elektrischen Stromes auch durch sehr lange Strecken eines Elektrolytes sich momentan fortpflanzt, so dass auch nach kürzestem Stromschlusse sich an beiden Seiten eine Polarisation durch ausgeschiedene Ionen erkennen lässt, während man andererseits nachweisen kann, dass die Ionen nur mit sehr mässiger Geschwindigkeit sich innerhalb der Flüssigkeit bewegen. Noch weniger aber als diese Thatsache lässt sich eine andere mit der eben geschilderten Vorstellung vereinigen; sie ist gelegentlich schon von Faraday, Daniell und Miller, Pouillet, Hull und anderen beobachtet worden, ihre wissenschaftliche Erforschung verdankt man jedoch erst den Bemühungen W. Hittorfs. Sie besteht darin, dass ausser den durch die Ausscheidung der Ionen bedingten Veränderungen in der Zusammensetzung des Elektrolytes an den Elektroden noch bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen Konzentrationsänderungen mannigfaltiger Art eintreten; es findet also neben der Zerlegung der elektrolysierbaren Molekeln noch ein Transport derselben im unzersetzten Zustande statt. Hittorf bezeichnet die Erscheinung mit dem Namen „Wanderung der Ionen“.

Als Ersatz der oben angedeuteten nächstliegenden Veranschaulichung der elektrolytischen Vorgänge hat schon 1805 Grotthus eine andere Betrachtungsweise vorgeschlagen, nach welcher die an den Elektroden auftretenden Ionen nicht von demselben zerlegten Atome zu stammen brauchen. Er dachte sich die elektrolytischen Molekeln durch die Stromwirkung zunächst in Reihen geordnet, so dass jede Molekel mit dem einen Ion zu einer Elektrode, mit dem anderen zur zweiten wies. Wurde dann durch die Wirkung der Elektricität einerseits eine Molekel gespalten, so sollte der freigewordene und von der Elektrode abgestossene Anteil sofort die zunächstliegende Molekel zersetzen, den ungleichnamigen Teil binden

und den gleichnamigen abstossen, der dann in gleicher Weise auf die dritte Molekel wirkt. So sollte sich dann die Wirkung bis zur anderen Elektrode verbreiten, wo der abgeschiedene Anteil der letzten Molekel unverbunden bleiben muss.

Einige Schwierigkeiten dieser Hypothese, nach welcher die Zerlegung erst bei einer bestimmten grösseren Wirkung der Elektricität beginnen könnte, nämlich wenn die Kraft gross genug geworden ist, um eine Molekel zu zersetzen, wurden von Clausius gehoben. Nach Analogie der Molekularbewegung der Gase dachte er sich auch die Molekeln der Flüssigkeiten in beständiger Bewegung, wobei häufig die Möglichkeit eintritt, dass einzelne Molekeln in ihrem Bestande gelockert, ja getrennt werden. Im allgemeinen finden die Bewegungen nach allen Richtungen gleichartig statt und die Teile getrennter Molekeln finden überall entsprechende Bruchstücke anderer Molekeln vor, mit denen sie sich vereinigen können. Unter der Einwirkung des elektrischen Stromes erhalten jedoch die Teilmolekeln Richtung; die einen bewegen sich vorherrschend nach der einen, die anderen nach der zweiten Elektrode, und indem sie sich dort ausscheiden, erfolgt die Elektrolyse.

In welcher Weise hier der elektrische Strom die richtende Wirkung hervorbringt, muss unerklärt bleiben; Faraday, der in der Fähigkeit unbefangener Anschauung der Natur alle Forscher unserer Zeit übertraf, äussert sich wie folgt: „Was die elektrochemische Zersetzung betrifft, so scheint mir, dass der Effekt hervorgebracht wird durch eine in Richtung des elektrischen Stromes ausgeübte innere Corpuscularaktion und dass sie herrührt von einer Kraft, die entweder der chemischen Affinität der vorhandenen Körper hinzutritt oder dieser Richtung verleiht. Der sich zersetzende Körper kann betrachtet werden als eine Masse wirkender Teilchen, von denen alle die, welche im Laufe des elektrischen Stromes liegen, zu der Endwirkung beitragen; und dadurch, dass die gewöhnliche chemische Affinität durch den Einfluss des elektrischen Stromes, parallel seinem Laufe, in der einen Richtung verringert, geschwächt oder teilweise neutralisiert und in der anderen verstärkt und unterstützt wird, geschieht es, dass die verbundenen Teilchen Neigung haben, entgegengesetzte Wege einzuschlagen.“

16. **Wanderung der Ionen.** Die Frage erhebt sich nun angesichts der eben entwickelten Theorie, wie gross die relativen Wege sind, welche von den Teilen einer elektrolytisch gespaltenen Molekel zurückgelegt werden. Früher wurde stillschweigend die Annahme gemacht, dass diese Wege unter einander gleich seien; Hittorf zeigte aber, dass unter der Annahme ungleicher Weganteile sich die oben erwähnten Konzentrationsänderungen sehr anschaulich erklären lassen.

In dem nachstehenden Schema stellen die schwarzen und weissen Punkte die Teile elektrolysierbarer Molekeln dar. Es wird angenommen, dass die ersteren zweimal so schnell wandern wie die zweiten; jede horizontale Reihe stellt den Zustand dar, wie er eintritt, wenn beide Teile zusammen einen einmaligen Molekularabstand zurückgelegt haben. Der senkrechte Strich teilt die ursprüngliche Anordnung in zwei gleiche Anteile. Nach der Elektrolyse sind beiderseits die Ionen von sechs Molekeln abgeschieden, dazu aber in der linken Abteilung zwei unzersetzte Molekeln mehr vorhanden als in der rechten, oder die schwarzen Ionen haben sich links

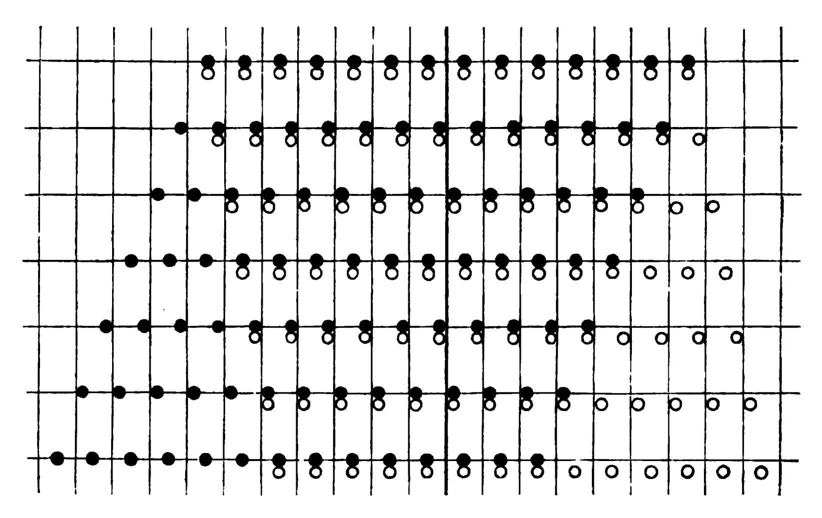


Fig. 50.

in Summa um vier vermehrt, die weissen rechts nur um zwei. Die letzteren Zahlen verhalten sich wie die Weganteile und im allgemeinen werden sich dieser Anschauung gemäss die Zunahmen der beiden Ionen an ihren Elektroden verhalten wie die relativen Wege.

Wären beide Ionen gleiche Wege gegangen, so wären auf jeder Seite ausser den sechs abgeschiedenen Teilmolekeln noch gleich viele unzersetzte geblieben, deren Anzahl, da 6 Molekeln zersetzt sind, sich beiderseits um je 3 vermindert hätte.

Um die Verhältnisse an einem Beispiele zu zeigen, gebe ich die Daten eines Versuches von Hittorf[1]) wieder. Eine Lösung von Kupfersulfat enthielt auf 1 Teil wasserfreien Salzes 18·08 Teile Wasser; sie wurde bei

[1]) Pogg. 89, 194. 1853.

5° 5 C. 5 Stunden 45 Min. durch einen Groveschen Becher in einem Apparate elektrolysiert, welcher die Trennung der um die Elektroden befindlichen Flüssigkeiten gestattete. Ein gleichzeitig eingeschaltetes Silbervoltameter gab 0·8601 g Silber, welche 0·2521 g Kupfer entsprechen; abgeschieden hatten sich an der Kathode 0·2520 g Kupfer. Die Lösung um die Kathode enthielt vor der Elektrolyse 1·5026 g, nach derselben 1·2895 g Kupferoxyd, der Verlust beträgt also 0·2131 g Kupferoxyd, entsprechend 0·1701 g Kupfer. Nun hatten sich beim Durchgange des Stromes an der Kathode 0·2520 g Kupfer abgeschieden und die Flüssigkeit hätte um eben so viel weniger Kupfer enthalten müssen, wenn das Kupfer gar nicht gewandert wäre; da der Verlust der Lösung nur 0·1701 g Kupfer betrug, so musste die Differenz 0·2520 — 0·1701 = 0·0819 g das durch Wanderung an die Kathode gelangte Kupfer darstellen. In Bruchteilen des nach Faradays Gesetz ausgeschiedenen Kupfers beträgt somit das gewanderte 0·325. Die Lösung an der Anode wurde nicht untersucht, es ist aber klar, dass von der Elektrode, die gleichfalls aus Kupfer bestand, zunächst 0·2520 g aufgelöst wurden. Diese enthielt die Lösung mehr; davon waren aber 0·0819 g zur Kathode gewandert, so dass eine Zunahme von nur 0·1701 g Kupfer um die Anode stattfinden konnte. Hittorf hätte also ebenso gut diese Lösung analysieren können und wäre zu dem gleichen Resultate gelangt, dass von der elektrolytisch abgeschiedenen Kupfermenge 32·5 Prozent Kupfer zur Elektrode gewandert sind. Den übrigen Anteil der Wanderung hat das Radikal SO_4 ausgeführt, auf welches somit 67·5 Proz. des Weges entfallen.

Die Zahlen der Überführung entsprechen annähernd der Fig. 50; man erhält somit eine Anschauung von den Vorgängen, wenn man sich unter den schwarzen Ionen SO_4, unter den weissen Cu denkt, nur dass die ersteren nicht frei bleiben, sondern sich mit dem Cu der Anode verbinden.

17. **Fortsetzung.** Die verhältnismässigen Wege, welche die Ionen zurücklegen, können abhängig von der Stromstärke, der Temperatur und der Konzentration sein; ausserdem sind sie natürlich von Stoff zu Stoff verschieden. Hittorf gelangte bei seinen nach dieser Richtung angestellten Versuchen zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Stromstärke hat keinen Einfluss auf die Überführung. Eine bestimmte Kupferlösung gab bei verschiedenen Stromstärken folgende Werte:

Stromstärke	Überführung
113	29·1 Proz.
420	28·5 „
958	28·9 „
Mittel	28·8 Proz.

2. Auch die Temperatur scheint ohne Einfluss. Dieselbe Lösung, welche bei 5° C. die eben mitgeteilten Überführungszahlen mit dem Mittelwert 28·8 Proz. gegeben hatte, zeigte bei 18°—21° C. 28·7 Proz. Die Zahlen stimmen genauer, als zu erwarten war, da die Versuchsfehler mehr betragen als der Unterschied. Indessen hat Hittorf nur diesen einzigen Versuch gemacht, so dass man die Frage nicht als endgültig entschieden ansehen darf. Da die Verdünnung, wie gleich gezeigt werden soll, einen Einfluss auf die Überführungszahl hat, so ist nach der Analogie ein Einfluss der Temperatur gleichfalls zu vermuten.

3. Der Einfluss der Verdünnung zeigt sich je nach der Natur des Elektrolytes verschieden. Bei Chlorkalium und Chlorammonium sind die Überführungszahlen von der Verdünnung ganz unabhängig. In den meisten Fällen nimmt die Überführung des negativen Bestandteiles (Cl, NO_3, SO_4 u. s. w.) mit steigender Verdünnung ab, die des Metalles in demselben Masse zu, doch sind auch Ausnahmen vorhanden. Silbernitrat zeigt z. B. eine Zunahme der negativen Teilmolekeln, ebenso zeigen eine solche die Nitrate von Kalium und Natrium. Bei der Schwefelsäure zeigt sich zwischen 4 und 20 Proz. ein Minimum der Überführungszahl, bei Salzsäure scheint ein solches für 1 Proz. HCl vorhanden zu sein. Mit steigender Verdünnung nähern sich alle Zahlen einer konstanten Grenze. Die Werte der Überführungszahlen schwanken für verschiedene Elektrolyte innerhalb weitester Grenzen, von 0·1 bis 0·9. Eine Beziehung zu früher besprochenen Eigenschaften ist noch nicht ausfindig gemacht worden. Ich teile hier eine abgekürzte Tabelle mit, die sich auf verdünnte Lösungen bezieht; die angegebene Überführungszahl gilt immer für den negativen Bestandteil oder das Anion. Sie ist von F. Kohlrausch[1]) berechnet worden.

	Cl	Br	J	CN	NO_3	$C_2H_3O_2$	$\frac{1}{2}SO_4$	OH
K	0·515	0·514	0·505	0·47	0·498	0·329	0·499	0·23
NO_4	0·510	—	—	—	—	—	—	—
Na	0·623	—	0·60	—	0·613	0·430	0·635	0·16
Ag	—	—	—	—	0·526	0·375	0·556	—
H	0·19	0·19	0·25	—	0·14	—	0·195	—
$\frac{1}{2}$Ba	0·618	—	—	—	0·61	—	—	—
$\frac{1}{2}$Sr	0·655	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$Ca	0·673	—	0·68	—	0·59	—	—	—
$\frac{1}{2}$Mg	0·682	—	0·66	—	—	—	0·63	—
$\frac{1}{2}$Zn	0·70	—	0·68	—	—	—	0·64	—
$\frac{1}{2}$Cu	—	—	—	—	0·59	—	0·645	—

Man erkennt aus der vorstehenden Tabelle den Einfluss beider Be-

[1]) Wied. 6, 164. 1869.

standteile auf die Geschwindigkeit der Wanderung. Dabei muss die etwas komplizierte Bedeutung der obigen Zahlen festgehalten werden; sie sind nicht auf ein gemeinsames Mass bezogen, sondern Bruchteile von Einheiten, die von Stoff zu Stoff verschieden sind. Trotzdem erkennt man, dass Cl, Br, J, NO_3 und SO_4 ungefähr gleiche Werte geben, während der Essigsäurerest stets kleinere zeigt; andererseits wandert der Wasserstoff am schnellsten, langsamer Kalium und Ammonium, dann Natrium; eine Gruppe für sich bilden die Salze der Magnesiareihe, während Silber sich den Alkalien anschliesst. Die Tabelle erinnert einigermassen an die der Diffusionsgeschwindigkeiten, die sich ähnlich anordnen. Genauere Beziehungen finden sich zum elektrischen Leitvermögen; dieselben sollen weiter unten besprochen werden.

Die Überführungsverhältnisse geben in vielen Fällen Auskunft über die Existenz oder Nichtexistenz von Doppelsalzen in wässeriger Lösung. Solche, deren Lösungen sich so verhalten wie ein Gemenge der Komponenten (z. B. Kalium-Magnesiumsulfat), indem ihre gewöhnlichen Reaktionen nicht abgeändert sind, erweisen sich auch bei der Elektrolyse als blosse Gemenge. Andererseits zeigen die Salze von der Art des Ferrocyankaliums, des Natriumplatinchlorids, in denen die Schwermetalle ihre gewöhnlichen Reaktionen nicht zeigen, das Verhalten der einfachen Salze, indem das Alkalimetall allein zur Kathode und der ganze übrige Atomkomplex zur Anode wandert. In bestimmten Fällen, z. B. beim Kalium-Cadmiumjodid, kann man sogar die Existenz des Doppelsalzes in konzentrierten, die der getrennten Komponenten in verdünnten Lösungen erkennen.

Sehr auffallend sind die Überführungsverhältnisse konzentrierter Cadmium- und Zinksalze, speziell der Jodide und Chloride. Bei denselben erscheint nämlich an der Anode mehr Jod resp. Chlor, als dem Äquivalent des ausgeschiedenen Metalles entspricht. Die Thatsache lässt sich, wenn man beispielsweise beim Jodcadmium, CdJ_2, einerseits Cd andererseits J_2 als Ionen ansieht, mit der oben entwickelten Anschauung über den Vorgang der Elektrolyse nicht erklären, da selbst wenn das Cadmium sich gar nicht bewegte, an der Anode eben nur ein Äquivalent Jod erscheinen kann, während unter besonderen Umständen (in alkoholischer Lösung) sogar mehr als zwei Äquivalente auftreten. Hittorf nimmt an, dass die Molekeln des gelösten Jodcadmiums nicht der Formel CdJ_2 entsprechen, sondern einer multiplen, etwa Cd_3J_6, und dass die Ionen dieses Salzes, ähnlich wie bei den oben besprochenen Doppelsalzen, Cd und Cd_2J_6 sind. Die Erscheinungen zeigen sich nur bei konzentrierten Lösungen; bei verdünnteren nimmt die Überführung mehr und mehr ab und endet mit

Werten, die denen der analogen Verbindungen ganz nahe stehen und nichts auffallendes mehr zeigen.

Um der Annahme von Doppel- und Tripelmolekeln, die mit steigender Verdünnung progressiv zerfallen, zu entgehen, haben Wiedemann und Quincke neben der Überführung der Ionen auch noch eine des unzersetzten Salzes angenommen. Indessen vermag ich nicht einzusehen, wie alsdann das elektrolytische Gesetz bestehen kann, welches ja voraussetzt, dass der Transport der Elektricität ausschliesslich durch die Ionen stattfindet.

Will man der Annahme komplizierterer Molekeln, gegen die sich indessen, wie mir scheint, nichts erhebliches einwenden lässt, vermeiden, so wäre noch die Möglichkeit zu erwägen, ob nicht das Lösungswasser einen Bestandteil des Ions bilden kann. Die ganze Berechnung der Überführung gründet sich auf den Vergleich zwischen dem Verhältnisse von Elektrolyt und Lösungsmittel vor und nach der Elektrolyse und wird hinfällig, wenn ein Teil des Lösungsmittels gleichfalls der Wanderung unterworfen ist, indem es mit einem Ion eine Verbindung bildet. Natürlich ist der Fehler, den man durch Vernachlässigung dieses Einflusses begehen würde, um so erheblicher je konzentrierter die Lösung ist.

18. **Geschwindigkeitskonstanten der Ionen.** Vergleicht man die Werte des molekularen Leitvermögens (S. 542) mit den von Hittorf bestimmten Überführungsverhältnissen, so gelangt man, wie Kohlrausch zeigt, zu einer sehr einfachen Formulierung der obwaltenden Beziehungen. Die von Hittorf gegebenen Überführungszahlen bedeuten den Anteil des Weges, welchen das Anion zurücklegt. Nennt man denselben n, so ist $1-n$ der Weg des Kations, und das Verhältnis beider Wege, oder, da die Wege in gleichen Zeiten zurückgelegt werden, das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten hat den Wert $\frac{u}{v} = \frac{1-n}{n}$, wo u die Geschwindigkeit des Kations, v die des Anions ist. Bei verdünnten Lösungen nimmt nun Kohlrausch an, dass der Widerstand nur von den wandernden Bestandteilen und nicht von der Verbindung, aus welcher diese abgeschieden werden, bedingt wird. Alsdann wird das Leitvermögen λ einer Verbindung ausgedrückt werden durch die Summe der Geschwindigkeiten $u+v$, welche den beiden Ionen zukommen; wir haben $\lambda = u+v$, und da die Überführungszahl n das Verhältnis der Geschwindigkeit v des Anions zur gesamten Geschwindigkeit der Trennung $u+v$ ausdrückt, $n = \frac{v}{u+v}$. Berechnet man hiermit u und v in Beziehung auf λ, so kommt

$$v = n\lambda, \quad u = (1-n)\lambda.$$



Wenn nun die Annahme von Kohlrausch richtig ist, so müssen die Werte von u resp. v, für das gleiche Ion aus verschiedenen Verbindungen berechnet, mit einander übereinstimmen.

Zunächst sollen zur Berechnung Verbindungen einwertiger Atome oder Radikale mit einwertigen herangezogen werden, wobei uns die S. 556 gegebene Tabelle der Überführungszahlen dient. Wir finden z. B. (die Zahlen sind mit 10^7 multipliziert);

aus dem	Chlorid	Jodid	Nitrat	Acetat
für Kalium	48	51	46	47
für Natrium	31	34	29	31

Ähnlich haben wir

aus dem	Kalisalze	Natronsalze
für Chlor	50	51
Jod	52	51
NO_3	45	46
$C_2H_3O_2$	23	23

Wie man sieht stimmen die Zahlen gut überein. Kohlrausch hat die entsprechenden Rechnungen weiter geführt und gelangt zu folgenden Werten für die elektrischen Geschwindigkeitskonstanten:

$K = 48$, $NH_4 = 47$, $Na = 31$, $Li = 21$, $Ag = 40$, $H = 278$.

$Cl = 49$, $Br = 53$, $J = 53$, $CN = 50$, $F = 30$, $NO_3 = 46$, $ClO_3 = 40$, $C_2H_3O_2 = 23$.

Berechnet man rückwärts mit Hülfe der obigen Gleichungen aus diesen Werten von u und v die Leitvermögen und Überführungszahlen, so erhält man durchaus befriedigende Übereinstimmungen. Ich gebe nicht die ganze Tabelle, sondern jeden fünften Wert wieder.

	Mol. Leitvermögen			Überführungszahl n		
	beob.	ber.	Diff.	beob.	ber.	Diff.
KCl	97	97	+ 0	0·51	0·50	— 0·01
KBr	104	101	— 3	0·51	0·52	+ 0·01
NaJ	84	84	+ 0	0·60	0·63	+ 0·03
KNO_3	92	94	+ 2	0·50	0·49	— 0·01
HNO_3	334	324	— 10	0·14	0·14	+ 0·00
$NaC_2H_3O_2$	55	54	— 1	0·43	0·43	± 0·00

Die Erfahrung bestätigt den von Kohlrausch aufgestellten Satz der unabhängigen Geschwindigkeit der Ionen bei der Elektrolyse aus einwertigen Verbindungen auf das beste.

Erinnern wir uns der aus dem Faradayschen Gesetze abgeleiteten Vorstellung, dass jedes Äquivalent des abgeschiedenen Ions mit einer bestimmten gleichen Menge Elektricität behaftet ist oder dieselbe transportiert, so können wir uns nach Kohlrausch eine Anschauung davon bilden, warum jedes Ion mit einer bestimmten, ihm eigentümlichen Geschwindig-

keit wandert. Ist dasselbe erst einmal abgeschieden, so ist es gleichgültig, welches Atom es verlassen hat; es muss in der sehr verdünnten Lösung, für welche ja alle diese Beziehungen einzig gelten, einen bestimmten Weg zwischen den Wassermolekeln zurücklegen, bis es sich mit dem nächsten, entgegenkommenden Ion vereinigt, und von den Widerständen, die es auf diesem Wege erfährt, hängt seine Geschwindigkeit ab. Die treibenden Kräfte sind in allen Fällen dieselben, weil eben stets eine gleiche Elektricitätsmenge an dem Ion haftet.

19. **Die Ionen zweiwertiger Verbindungen.** Von vornherein kann man nicht entscheiden, ob die zweiwertigen Verbindungen mit den einwertigen ohne weiteres vergleichbar sind, da z. B. das aus Chlorbaryum ausgeschiedene Doppelatom Cl_2 möglicherweise zusammen bleibt und dann keineswegs die gleiche Geschwindigkeit zu haben braucht, wie etwa das Einzelatom Cl aus dem Chlorkalium. Kohlrausch hat deshalb die Geschwindigkeit des Chlors aus $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$ berechnet und folgeweise 49·2, 50·3, 50·2, 48·8, 47·7, Mittel 49·2 gefunden, identisch mit dem aus einwertigen Verbindungen abgeleiteten Wert 49. Eine weitere Berechnung der Geschwindigkeiten der metallischen Ionen unter Voraussetzung der oben mitgeteilten Werte für Cl, Br, J und NO_3 ergab folgende Zahlen: $\frac{1}{2}Ba = 29$, $\frac{1}{2}Sr = 28$, $\frac{1}{2}Ca = 26$, $\frac{1}{2}Mg = 23$, $\frac{1}{2}Zn = 20$, $\frac{1}{2}Cu = 29$.

Die mit diesen Konstanten rückwärts berechneten Überführungszahlen und Leitvermögen stimmen nahezu ebenso gut wie die oben mitgeteilten einwertiger Verbindungen.

Ganz anders ergeben sich aber die Zahlen bei den Verbindungen einwertiger Metalle mit zweiwertigen Säuren, Kohlensäure und Schwefelsäure. Hier erhält man Geschwindigkeiten, die nicht mehr mit den früher gefundenen übereinstimmen, während dabei das allgemeine Gesetz bestehen bleibt. Setzt man $\frac{1}{2}(K_2) = 40$, $\frac{1}{2}(NH_4)_2 = 37$, $\frac{1}{2}(Na_2) = 22$, $\frac{1}{2}(Li_2) = 11$, $\frac{1}{2}(Ag_2) = 32$, $\frac{1}{2}(H_2) = 166$, $\frac{1}{2}(SO_4) = 40$ und $\frac{1}{2}(CO_3) = 36$, so lassen sich die Überführungszahlen und Leitvermögen in bester Übereinstimmung mit der Beobachtung darstellen. Die veränderten Geschwindigkeiten der Metalle sind nicht, wie zunächst zu erwarten war, den früheren proportional, sondern unterscheiden sich von ihnen durch eine Differenz von ungefähr 10 Einheiten; der Wasserstoff ist dagegen ausserordentlich stark heruntergegangen.

In den Sulfaten der zweiwertigen Metalle der Magnesiareihe findet sich die Schwefelsäure nicht mit der oben bestimmten Geschwindigkeit 40 wieder; man muss den Wert auf fast die Hälfte reduzieren, $SO_4 = 22$, um den Thatsachen gerecht zu werden. Dann ergiebt sich $\frac{1}{2}Mg = 14$,

$\frac{1}{2}$Zn = 12, $\frac{1}{2}$Cu = 12. Auch diese Zahlen betragen nur etwas mehr als die Hälfte der oben aus den Chloriden berechneten Werte.

Was endlich die Ätzalkalien betrifft, so stösst die Diskussion der Daten auf Schwierigkeiten. Kohlrausch findet es zweifelhaft, ob z. B. das Kali in K und OH gespalten wird oder in K + H und O. In der That gewähren hier Überführungsbeobachtungen keinen Entscheid, da in der wässerigen Lösung das Wasser, das sich im ersten Falle aus dem Hydroxyl abscheiden würde, nicht nachgewiesen werden könnte. Das grosse Leitvermögen der Ätzalkalien veranlasst Kohlrausch dazu, die zweite Alternative für wahrscheinlicher zu halten, da für den Wasserstoff eine grosse Geschwindigkeit aus anderen Beobachtungen bekannt ist; eine Rechnung lässt sich indessen kaum darauf basieren. Nimmt man den ersten Fall an, so würde sich, wenn man die Metalle mit ihren früher bestimmten Werten ansetzt, für Hydroxyl OH = 141 ergeben. Die Übereinstimmung der für KOH, NaOH, LiOH und $\frac{1}{2}Ba(OH)_2$ rückwärts berechneten Leitvermögen ist nur eine ungefähre.

Eine Ergänzung zu den vorstehenden Rechnungen wird durch eine neuere Untersuchung von J. Kuschel ermöglicht, der nach Hittorfs Methoden eine Reihe von Überführungszahlen bestimmt hat.[1] Kohlrausch hatte daselbst hervorgehoben, dass für die Lithiumsalze sowie für die Carbonate die Bestimmung der Überführungszahlen fehle resp. unvollständig sei. Kuschel füllt diese Lücke aus und findet zunächst mit Hülfe von Kohlrauschs Zahlen für Cl, J, SO_4 und OH die Geschwindigkeit Li = 21·0, 22·8, 19·4, 21·0, Mittel Li = 21, wie Kohlrausch sie berechnet hatte. Für die Carbonate findet er, dass dieselben sich gut den Salzen einbasischer Säuren anschliessen und nicht den Sulfaten, wie Kohlrausch es auf Grund ungenügender Daten angenommen hatte, denn es ergiebt sich aus ihnen K = 48, Na = 28 und aus dem Kalium und Natriumcarbonat für $\frac{1}{2}(CO_3)$ = 29. Auch die Überführung der Ätzalkalien hat Kuschel genauer bestimmt und findet, in guter Übereinstimmung mit Kohlrausch, OH = 146·5, 145·9, 129·0, Mittel 140. Die Rückwärtsberechnung giebt ebenfalls eine gute Übereinstimmung. Lithiumcarbonat liess sich den übrigen Verbindungen nicht anschliessen.

20. **Cadmiumsalze.** Die eigentümlichen Überführungsverhältnisse des Jod- und Bromcadmiums (vgl. S. 557) haben O. Grotrian[2]) veranlasst, das Leitvermögen der entsprechenden Lösungen zu untersuchen. Dabei ergaben sich sehr ungewöhnliche Verhältnisse. Während sonst äquivalente Lösungen von Chloriden und Jodiden nahezu gleiches Leitvermögen zei-

[1]) Wied. 13, 289. 1881. [2]) Wied. 18, 177. 1883.

gen, ist solches bei diesen Salzen nicht vorhanden; das Jodid ergiebt annähernd die Hälfte der Werte des Chlorides, oder die Übereinstimmung findet statt, wenn man $CdCl_2$ mit Cd_2J_4 vergleicht. Bei starker Verdünnung verschwindet dieser Unterschied. Auch fügen sich die aus dem Leitvermögen berechneten Geschwindigkeiten von Cl und J keineswegs dem Gesetze der unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeit.

Vergleicht man die molekularen Leitvermögen des Nitrates, Chlorides, Bromides und Jodides, so findet sich auch nicht annähernd die Gleichheit der entsprechenden Werte; dieselben stehen vielmehr in annähernd multiplen Beziehungen, nämlich:

$\frac{1}{2}CdN_2O_6$	$\frac{1}{2}CdCl_2$	$\frac{1}{2}CdBr_2$	$\frac{1}{2}CdJ_2$
68·6	36·5	30·2	19·8
1	2	2·5	4

Hittorf hat zur Erklärung der von ihm gefundenen auffallenden Überführungsverhältnisse die Existenz von mehrfachen Molekeln in der Lösung angenommen. Versucht man diese Hypothese auch hier in Anwendung zu bringen, so lässt sich eine vortreffliche Übereinstimmung erzielen; die Faktoren, welche in der vorstehenden kleinen Tabelle die annähernde Gleichheit der Leitvermögen herstellen, würden die Zahl der zu einer Gesamtmolekel vereinigten Einzelmolekeln angeben. Berechnet man mit Hülfe dieser Faktoren das molekulare Leitvermögen für diese zusammengesetzteren Molekeln, so erhält man folgeweise 68·6, 73·0, 75·5 und 79·2; aus diesen Werten folgt dann die Geschwindigkeit des Cadmiums unter Benutzung der von Kohlrausch gegebenen Zahlen für NO_3, Cl, Br und J, Cd = 24·0, 22·5, 26·2, 22·6, Mittel 23·8, also Grössen, die nicht mehr wesentlich differieren und sich gut den für Mg und Zn gefundenen Werten 23 resp. 20 anschliessen.

Bei verdünnteren Lösungen verschwinden diese Beziehungen; die komplizierteren Molekeln zerfallen zunehmend, wie Hittorf auch schon aus den Überführungszahlen geschlossen hatte. Die von letzterem aufgestellte Hypothese hat durch diese Untersuchung eine bedeutsame Unterstützung erhalten.

21. **Leitfähigkeit und innere Reibung der Salzlösungen.** Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von den Bewegungshindernissen, welche die Ionen erfahren, ist schon 1846 von Hankel und 1856 von G. Wiedemann[1]) in betracht gezogen worden; der letztere hat beide Eigenschaften mit einander verglichen und ist zu dem Resultate gekommen, dass die Leitfähigkeit annähernd dem Prozentgehalt an Salz direkt

[1]) Pogg. 99, 230. 1856.

und der Zähigkeit oder inneren Reibung umgekehrt proportional ist; $L = \frac{p}{\eta}$, wo p den Prozentgehalt und η die Reibung bedeutet. Sehr eingehend hat sich O. Grotrian[1]) mit dieser Frage beschäftigt. Für den Satz von G. Wiedemann ergaben sich einige auffallende Bestätigungen. Bei Chlorammonium und Chlorkalium ist die Reibung oder ihr reciproker Wert, die Fluidität, fast unabhängig vom Prozentgehalte und gleichzeitig die Leitfähigkeit sehr nahe demselben proportional. Auch trifft das Minimum der Leitfähigkeit bei Schwefelsäure mit etwa 18 Proz. Wasser mit einem von Graham beobachteten Minimum der Fluidität zusammen. In anderen Fällen fehlen derartige Übereinstimmungen.

Zwischen dem Einflusse der Temperatur auf beide Eigenschaften glaubt Grotrian eine weitgehende Analogie zu finden. Die entsprechenden Koeffizienten, welche die verhältnismässige Änderung pro Grad ausdrücken, sind zwar nicht gleich, aber doch von gleicher Ordnung (der Fluiditätskoeffizient ist stets grösser, von annähernder Gleichheit bis fast zum doppelten Werte). Beide ändern sich mit dem Prozentgehalte meist in gleichem Sinne.

Ebenso wie Lösungen von Salz- und Salpetersäure bei gleicher Zahl von Molekeln in dem gleichen Volume übereinstimmende Leitfähigkeit zeigen, haben sie auch nahestehende Fluidität, wie die nachstehende Tabelle zeigt; n ist proportional der Zahl der Molekeln in der Volumeinheit:

n	Salpetersäure	Salzsäure
99	1·206	1·175
218	1·169	1·101
346	1·102	1·024
475	0·989	0·969
627	0·924	0·911
764	0·810	0·836

Die Differenzen steigen bis 7 und 8 Prozent.

Eine genaue Beziehung der beiden Eigenschaften lässt sich kaum erwarten, da es sich bei der Fluidität um die innere Reibung der gesamten Flüssigkeit handelt, während beim Leitvermögen die Bewegungshindernisse der Ionen innerhalb der Lösung in betracht kommen. Man wird nicht mehr sagen können, als dass im allgemeinen eine grössere Zähigkeit der Flüssigkeit auch unter sonst gleichen Verhältnissen der Bewegung der Ionen grössere Hindernisse in den Weg legen kann. Es ist wahrscheinlich, dass beide Eigenschaften nicht sowohl einander unmittelbar

[1]) Pogg. 157, 130. 1876 und ib. 160. 238. 1878.

bedingen, als vielmehr von einer gemeinsamen dritten Ursache bedingt werden, durch welche die vorhandenen Beziehungen veranlasst werden.

Auf etwas andere Weise hat C. Stephan[1]) die Frage in Angriff genommen, indem er Lösungen herstellte, die bei gleichem Salzgehalte verschiedene Fluidität besassen, und zwar wurde dies durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel — verdünnten Alkohols — erzielt. Zur Untersuchung kamen Lösungen von 3 verschiedenen Gehalten der Salze NaCl, KCl, LiCl, NaJ, KJ, die sämtlich unter 5 Proz. lagen, in wässerigem Weingeiste von 35·11, 49·00 und 70·00 Prozent Alkohol. Auffallender Weise bestimmte Stephan die Fluidität nur für den verdünnten Alkohol, nicht aber für die Salzlösungen selbst, so dass seine Zahlen an Vergleichbarkeit verlieren. Die Ursache zu diesem Vorgehen ist nicht angedeutet. Prinzipiell gerechtfertigt erscheint mir das Verfahren nicht.

Die Temperaturkoeffizienten der Fluidität und der Leitfähigkeit zeigen sich wie bei Grotrian von derselben Ordnung und stimmen sogar numerisch annähernd überein. Auch zeigen beide denselben Gang der Abhängigkeit vom Alkoholgehalte, indem sie gleichzeitig mit diesem zunehmen, bis der Prozentgehalt etwa 50 beträgt, und dann nach Erreichung eines Maximums gleichzeitig abnehmen.

Die verhältnismässige Änderung, welche die Fluidität des Wassers bei dem Zusatze des Alkohols erleidet, hat nicht denselben Wert wie die verhältnismässige Änderung des Leitvermögens beim Vergleiche entsprechender wässeriger und wässerig-alkoholischer Lösungen, indem der Quotient des zweiten Verhältnisses durch das erste um so grösser ist, je stärker der Gehalt ist. Mit anderen Worten: das Leitvermögen wird durch den Alkoholzusatz stärker beeinträchtigt als die Fluidität, und zwar um so mehr, je mehr Salz zugegen ist. Stephan berechnet die Grenzwerte des Quotienten für unendliche Verdünnung und schliesst, dass dieselben unabhängig von der Natur des Salzes und nur abhängig von der Natur des Lösungsmittels ist; da indessen Differenzen bis 10 Proz. dabei zugelassen werden, so gehe ich auf die weiteren Schlüsse nicht ein.

In neuester Zeit hat E. Wiedemann durch einige Versuche gezeigt, dass Fluidität und Leitfähigkeit sich unter Umständen sehr verschieden ändern.[2]) Lösungen von Zinksulfat, die in gleichen Volumen gleich viel Salz, aber verschiedene Mengen Wasser und Glycerin enthielten, zeigten Reibungswiderstände, die sich wie Eins zu 68·7; 29·8; 6·15 verhielten, während die Leitungswiderstände das Verhältnis Eins zu 12·1; 9·52;

---

[1]) Wied. 17, 673. 1882.

[2]) Wied. 20, 587. 1883.

3·68 zeigten. Von einer Proportionalität beider Grössen kann also keine Rede sein.

22. **Leitvermögen und Diffusion.** Viel näher scheinen mit dem Transporte der Elektricität durch Elektrolyte diejenigen Bewegungen in Beziehung zu stehen, durch welche sich die Konzentrationsunterschiede in Berührung stehender Salzlösungen ausgleichen. Auch ist, wie Long [1]) hervorgehoben hat, hier am ehesten eine Analogie zu erwarten, da es sich in beiden Fällen um eine Bewegung der Molekeln innerhalb der Lösung handelt und nicht, wie bei der Reibung, um die Bewegung der gesamten Flüssigkeit. Ob diese Bewegung dadurch sichtbar gemacht wird, dass man sie in eine Flüssigkeit von anderer Konzentration hinein erfolgen lässt, oder ob dieselbe durch die elektrische Wirkung, der Vorstellung von Clausius gemäss, nach bestimmten Richtungen begünstigt wird, es müssen in beiden Fällen dieselben Umstände bestimmend für die Bewegungshindernisse sein. Nur darf nicht übersehen werden, dass bei der Diffusion eine Bewegung ganzer Molekeln, bei der Elektrolyse aber eine solche ihrer Bruchteile erfolgt. Die thatsächlich stattfindende Analogie beider Bewegungen zeigt, dass die Summe der Geschwindigkeiten der Ionen von der Geschwindigkeit der ganzen Molekel nicht viel verschieden ist. Sehr deutlich tritt dies in der folgenden Tabelle hervor, in welcher die Überführungszahlen n mit den Diffusionsgeschwindigkeiten zusammengestellt sind.

	n	d	Produkt
$BaCl_2$	0·618	450	277
$SrCl_2$	0·655	432	283
$CaCl_2$	0·673	429	288
$MgCl_2$	0·682	392	267
KCl	0·515	803	413
KBr	0·514	811	416
KJ	0·505	823	415
$MgSO_4$	0·630	348	219
$ZnSO_4$	0·640	332	212
$CuSO_4$	0·645	316	204

Die Grössen n und d zeigen sich umgekehrt proportional, indem ihre Produkte nahezu konstant sind. Es ist also $n:n' = d':d$, und da $n = \frac{v}{u+v}$, $n' = \frac{v}{u'+v}$ (die Grösse v bleibt dieselbe, da die verglichenen Stoffe einen gemeinsamen Bestandteil enthalten), so folgt $d':d = u'+v:u+v$, die

[1]) Wied. 9, 636. 1880.

Diffusionsgeschwindigkeiten verhalten sich wie die Summen der Geschwindigkeiten der Ionen, welche, wie von Kohlrausch entwickelt worden ist, ihrerseits wieder die Leitfähigkeit bestimmen.

Die ausserordentlich nahe Beziehung[1]) endlich zwischen der elektrolytischen Leitfähigkeit und der Fähigkeit der betreffenden Stoffe, sich an chemischen Reaktionen zu beteiligen, kann erst besprochen werden, nachdem letztere in der Lehre von der chemischen Verwandtschaft erörtert worden ist.

23. **Untersuchungen von R. Lenz.** Ebenso wie Stephan hat gleichzeitig R. Lenz[2]) durch Variation des Lösungsmittels einen Einblick in den Mechanismus der Elektrolyse zu gewinnen versucht. Er hat dabei, wie später Grotrian (S. 561) sein Augenmerk auf die auffallenden Erscheinungen beim Jodcadmium gerichtet und zum Vergleiche einige andere Jodide sowie einige Chromate untersucht.

Die Widerstandsbestimmungen verdünnter Jodkaliumlösungen in wässerigem Alkohole von verschiedener Stärke ergab die einfache Beziehung, dass der Einfluss des Alkoholgehaltes auf den Widerstand bei allen Lösungen derselbe war, unabhängig vom Gehalte an Jodkalium. Setzt man den Widerstand jeder wässerigen Lösung gleich 100, so ergeben sich für gleichen Alkoholgehalt annähernd gleiche Zahlen. Die nachstehende Tabelle bezieht sich auf Lösungen, die folgeweise $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{8}$ Grammäquivalent Jodkalium im Liter enthalten; die erste Kolumne giebt den Alkoholgehalt an.

	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	ber.
0	100	100	100	100
10	137	139	139	138
20	173	178	179	177
30	211	227	218	215
40	247	256	257	254
50	283	295	297	292
60	320	334	336	330
70	357	374	375	369

Die Übereinstimmung ist namentlich bei den verdünnteren Lösungen auffallend.

Der Einfluss des Alkohols zeigt sich gleichfalls proportional dem in Volumprozenten ausgedrückten Gehalte; die Zahlen der letzten Kolumne sind unter dieser Voraussetzung berechnet und fallen ungefähr in die Mitte der beobachteten.

Beim Jodcadmium findet sich keine dieser einfachen Beziehungen

[1]) Journ. pr. Ch. (2) 30, 93. 1884. [2]) Mém. Pet. Acad. 30. No. 9. 1882.

wieder. Der Einfluss des Alkohols ist um so grösser, je verdünnter die Lösung ist; ausserdem ist die Zunahme des Widerstandes nicht proportional dem Alkoholgehalte, sondern folgt einem viel komplizierteren Gesetze, dessen graphische Darstellung abwechselnd konvexe und konkave Krümmungen zeigt. Auch einige andere Lösungen (NaJ, K_2CO_3, K_2CrO_4 und Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$) sind untersucht worden, indessen nur in geringem Umfange. Bei allen nimmt der Widerstand mit dem Alkoholgehalte zu, und zwar scheint er für Lösungen in absolutem Alkohole bis auf äusserst hohe Werte anzusteigen, die praktisch gleich unendlich gesetzt werden können.

Im Anschlusse an diese Bestimmungen untersuchte Lenz die Ionenwanderung und die Diffusion derselben Lösungen. Erstere zeigte sich bei Jodkalium von dem Alkoholgehalte gänzlich unabhängig. Beim Jodcadmium traten indessen sehr auffällige Erscheinungen auf. Zunächst galt für die alkoholhaltigen Lösungen der schon von Hittorf gefundene Satz, dass die Überführung des Jods um so geringer wird, je geringer der Gehalt an Jodcadmium ist, und dass sie in alkoholischer Lösung grössere Werte hat, wie in wässeriger. Dabei zeigt sich aber, wenn man von der wässerigen Lösung ausgeht, zunächst eine Abnahme der Überführung beim Zusatze von Alkohol; bei weiterer Vermehrung des letzteren (auf 10—20 Proz.) wird ein Minimum erreicht, von welchem aus die Überführung zunimmt. Das Minimum ist um so weniger ausgeprägt, je grösser die Verdünnung ist, und verschwindet gänzlich bei $\frac{1}{4}$ normalen Lösungen.

Während ferner bei alkoholfreien Lösungen die Unterschiede der Überführungszahlen für verschiedene Verdünnungen beträchtlich sind, 1·135 für 2fach normale, 0·808 für $\frac{1}{4}$ normale, werden sie immer geringer, je alkoholreicher das Lösungsmittel wird; bei 95 Proz. Alkohol betragen sie 1·549 und 1·458 für dieselben Konzentrationen.

Eine Erklärung für diese verwickelten Verhältnisse hat sich nicht ermitteln lassen. Lenz macht darauf aufmerksam, dass Hittorfs Annahme von Doppel- und Tripelmolekeln von Jodcadmium noch dahin zu erweitern wäre, dass solche, in wechselnden Verhältnissen mit einander und mit Einzelmolekeln vermischt, gleichzeitig in jeder Lösung vorhanden seien, so dass eine Jodcadmiumlösung neben einander CdJ_2, Cd_2J_4, Cd_3J_6, Cd_4J_8 u. s. w. enthalte, wobei die relativen Anteile vom Verdünnungsgrade sowie vom Alkoholgehalte bestimmt werden. Diese Anschauung dürfte wohl ohne weiteres angenommen werden; sie lässt sich freilich zunächst nicht rechnerisch verfolgen und verwerten.

In auffälligster Übereinstimmung mit den vorgenannten Ergebnissen stehen nur die Resultate, welche Lenz bei der Bestimmung der Diffusions-

geschwindigkeit der untersuchten Lösungen erhalten hat. Die Versuche wurden nach derselben Weise ausgeführt, wie die oben mitgeteilten von Long (S. 520). Ich gebe auch hier die einzelnen Zahlen nicht wieder und begnüge mich mit der Schlusstabelle. In derselben sind die Leitfähigkeiten L und die Diffusionsgeschwindigkeiten d der untersuchten Lösungen so zusammengestellt, dass die der wässerigen Lösungen von $\frac{1}{2}$ KJ zukommenden Werte beiderseits = 100 gesetzt worden sind. Mit v sind die Volumprozente Alkohol bezeichnet.

	KJ		$\frac{1}{2}$ KJ		$\frac{1}{4}$ KJ		$\frac{1}{8}$ KJ	
v	d	L	d	L	d	L	d	L
0	195	—	100	100	51	52	27	27
27·9	—	—	50	50	25	25	—	—
51·0	—	—	38	35	19	18	11	9
74·7	—	—	29	26	15	13	8	8

	$\frac{1}{16}$ KJ		$\frac{1}{2}$ NaJ		$\frac{1}{2} K_2CrO_4$		$\frac{1}{4} CdJ_2$		$\frac{1}{4} CdJ_2$	
v	d	L	d	L	d	L	d	L	d	L
0	13	14	82	80	—	104	84	30	44	18
27·9	—	—	38	40	64	63	40	14	19	7·5
51·0	—	—	—	—	—	—	37	9	17	4·5
74·7	—	—	27	23	—	—	39	6	17	3·5

Die Übereinstimmung der zusammengehörigen Werte von Leitvermögen und Diffusionsgeschwindigkeit ist frappant und kann gar nicht besser erwartet werden. Nur beim Jodcadmium gehen die Zahlen weit aus einander, offenbar, wie Lenz hervorhebt, weil die entsprechenden Vorgänge nicht mehr vergleichbar sind. In der That verdünnt sich die Lösung bei der Diffusion ausserordentlich stark, so dass die zusammengesetzten Jodcadmiummolekeln dabei wahrscheinlich so gut wie vollständig in einfache gespalten werden, die mit der ihnen zukommenden Geschwindigkeit diffundieren, während die Leitfähigkeit an den ungetrennten zusammengesetzten Molekeln der konzentrierteren Lösung bestimmt wird.

Ich will bei dieser Gelegenheit nicht unterlassen, auf die Ausnahmestellung hinzuweisen, welche das Jodcadmium auch in bezug auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes seiner Lösung einnimmt. Rüdorff hat (vgl. S. 414) in den Lösungen einen Krystallwassergehalt des Salzes von 12 Molekeln annehmen zu müssen geglaubt, obwohl man nur das wasserfreie Salz kennt, und die aus den von ihm gegebenen Zahlen berechnete molekulare Erniedrigung ist nur $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ so gross, als die bei allen anderen Chloriden, Bromiden und Jodiden (die Zink- und Quecksilbersalze fehlen zufällig) beobachtete. Auch dies macht das Bestehen kompliziert zusammengesetzter Molekeln in der Lösung wahrscheinlich.

Elftes Kapitel. Magnetismus.

1. **Allgemeines.** Nachdem früher einzelne Beobachtungen, die indessen ohne Folge blieben, darauf hingewiesen hatten, dass die Fähigkeit durch Magnete in Bewegung gesetzt zu werden, nicht auf die sogenannten magnetischen Metalle Eisen, Kobalt und Nickel und ihre Verbindungen allein beschränkt war, sondern sich, wenn auch viel schwächer, bei manchen anderen Stoffen vorfand, fand Faraday[1]) 1846 diese Fähigkeit allen Stoffen zukommend, jedoch so, dass diese zwei Gruppen mit entgegengesetzten Eigenschaften bilden. Neben dem am Eisen u. s. w. von alters her bekannten Verhalten zeigten zahlreiche Stoffe ein vollkommen entgegengesetztes; statt von dem Magnetpole angezogen zu werden wurden sie abgestossen, statt sich mit ihrer grössten Ausdehnung in die Verbindungslinie zweier entgegengesetzter Pole zu stellen, nahmen sie eine dazu senkrechte Stellung an, welche Faraday als die äquatoriale von der gewöhnlichen axialen Lage unterschied.

Faraday nannte die Körper, denen die neuentdeckte Eigenschaft zukommt, diamagnetische, während er diejenigen, welche wie Eisen vom Magnete angezogen werden, als paramagnetische bezeichnete. Zu einer der beiden Klassen gehören alle in der Natur vorkommenden Stoffe. Doch muss hervorgehoben werden, dass das para- und diamagnetische Verhalten in gewisser Weise relativ ist, indem paramagnetische Körper das Verhalten der diamagnetischen zeigen, wenn sie sich in einem Mittel befinden, welches stärker paramagnetisch ist, als sie selbst sind; ebenso erscheinen schwach diamagnetische Körper in einem stark diamagnetischen Mittel paramagnetisch. Dies Verhalten deutet auf eine Summation oder Superposition der fraglichen Eigenschaften hin; in der Folge wird die Geltung eines derartigen Gesetzes auch quantitativ gezeigt werden.

Die erwähnten Thatsachen sind sämtlich von Faraday entdeckt und beschrieben worden, doch beschränkte sich dieser auf die qualitative Feststellung derselben. Ich gebe aus seinen Abhandlungen eine Tabelle wieder, welche das Verhalten der Metalle zur Darstellung bringt, von den stärkeren zu den schwächeren absteigend.

Magnetisch: Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Ce, Ti, Pd, Pt, Os.

Diamagnetisch: Bi, Sb, Zn, Sn, Cd, Na, Hg, Pb, Ag, Cu, Au, As, U, Rh, Jr, W.

2. **Bestimmungen von Plücker.** Schon im Jahre 1849 versuchte Plücker[2]) die Intensität der von Faraday entdeckten Kräfte messend zu

[1]) Phil. Trans. 1846, 1., auch Pogg. 69, 289. 1846. [2]) Pogg. 74, 321. 1848.

bestimmen, indem er die zu untersuchenden Körper in ein Uhrglas mit aufgeschliffener Platte brachte und dieses, an dem Arme einer Wage hängend, auf den Pol eines starken Elektromagnetes setzte. Das Gewicht, welches zum Abheben des Glases erforderlich war, gab ein Mass der Anziehung, welche dieses samt seinem Inhalte erfuhr, und nach Abzug des auf das Glas entfallenden Anteiles, ein Mass für die Intensität des im Versuchsstoffe hervorgerufenen Magnetismus. Da das Uhrglas mit seinem Träger magnetisch war, so konnte die Intensität der Abstossung diamagnetischer Stoffe in derselben Vorrichtung bestimmt werden, indem bei solchen ein geringeres Gewicht zum Abheben genügte, als beim leeren Glase; der Unterschied entsprach der diamagnetischen Abstossung.

Mit dieser Vorrichtung wurde zunächst festgestellt, dass die Anziehung proportional der Anzahl magnetischer Molekeln ist. Eine Lösung von Eisenchlorür, welche folgeweise auf $^1/_2$, $^1/_4$ und $^1/_8$ verdünnt wurde, erforderte 3·54, 1·80, 0·920 und 0·425 g Übergewicht (nach Abzug der auf die Vorrichtung und das Lösungswasser entfallenden Anteile); unter der Voraussetzung der Proportionalität berechnet, müssten die Zahlen 3·566, 1·783, 0·891 und 0·446 betragen.

Auf Grundlage dieses Befundes konnten nun vergleichbare Zahlen für die magnetischen Kräfte verschiedener Stoffe, flüssiger wie fester, ermittelt werden, indem man die an den zufällig angewendeten Mengen gefundenen Resultate proportional auf molekulare Mengen umrechnete. Ich gebe die Zahlen Plückers nicht ausführlich wieder, weil sie von G. Wiedemann später durch genauere, an reineren Stoffen erhaltene ersetzt worden sind; von seinen allgemeinen Ergebnissen verzeichne ich folgende.

Der Magnetismus einer chemischen Verbindung lässt sich in keiner Weise als Summe der entsprechenden Werte der Bestandteile auffassen; setzt man den des metallischen Eisens = 100 000, so ist derselbe im Magneteisenstein 55 000, im Eisenvitriol 385, in den Oxydsalzen 410 bis 737, im festen Oxyde je nach dessen Natur 191 bis 714, wobei ein kleiner Gehalt an Oxyduloxyd wohl den grössten Teil der Verschiedenheiten verursacht hat. Die Verschiedenheiten in der Wirkung der Eisenoxydsalze sind später von Wiedemann als sekundär erkannt worden. Bemerkenswert ist, dass das Blutlaugensalz, wie schon Faraday gefunden hatte, sich trotz seines Eisengehaltes diamagnetisch erweist, sowohl in festem Zustande wie in der Lösung.

Eine Reihe weiterer Feststellungen und Erörterungen übergehe ich, ebenso wie die Versuche von E. Becquerel[1]) und einigen anderen, da sie

---

[1]) A. ch. ph. (3) 28, 313. 1850; ib. (3) 44, 223. 1855.



nicht unter stöchiometrischen Gesichtspunkten angestellt worden sind und für uns keine Ausbeute geben.

3. **Untersuchungen von G. Wiedemann.** Durch einen weit genaueren Apparat, als ihn Plücker benutzte, war G. Wiedemann in den Stand gesetzt, eingehend die Beziehungen zwischen der chemischen Natur und der Intensität des Magnetismus zahlreicher Stoffe zu untersuchen. Die Messvorrichtung bestand aus einer an einem harten Neusilberdrahte aufgehängten Drehwage, welche ein kleines, 14 kcm enthaltendes Kölbchen trug. Durch die Einwirkung eines starken, ostwestlich hingelegten Elektromagnetes, dessen verlängerte Axe durch den Mittelpunkt des Kölbchens ging, wurde eine Ablenkung erzeugt, welche man vermittelst einer Torsion des Neusilberdrahtes wieder gerade aufhob; der ganze Vorgang konnte dabei mit Spiegel und Skala kontroliert werden. Alsdann wurde der magnetisierende Strom unterbrochen, das Kölbchen ging infolge der Torsion in eine neue Ruhelage, welche an der Skala abgelesen wurde und das Mass der magnetischen Wirkung abgab. Um die veränderliche Intensität des Magnetismus im Elektromagnete im Momente der Beobachtung zu bestimmen, wurde gleichzeitig die Lage eines östlich in der Axe des Magnetes aufgehängten magnetisierten Stahlspiegels beobachtet.

Um die verschiedenen Beobachtungen auf einander zu reduzieren, ist zu beachten, dass der Magnetismus J des Elektromagnetes in dem vorgelegten Objekte ein proportionales Moment μJ erregt; da die Anziehung K bei der durch die Versuchsanordnung gewahrten unveränderlichen Entfernung dem Produkte beider proportional ist, so gilt für dieselbe der Ausdruck $K = a\mu J^2$, wo a die Masse des angezogenen Körpers und μ die Intensität des Magnetismus seiner Masseneinheit oder seinen spezifischen Magnetismus darstellt; letzterer ergiebt sich daher aus der Gleichung $\mu = \frac{K}{aJ^2}$. Der Ausdruck enthält noch einen Faktor, welcher von den Dimensionen abhängt; da indessen auch das Mass des magnetischen Momentes J nur schwierig in absolutem Masse zu ermitteln ist, so kann man sich mit der Reduktion der gefundenen Werte auf den irgend einer Normalsubstanz begnügen, soweit eine solche erforderlich scheint.

Wiedemann hat nun zunächst die Formel $\mu = \frac{K}{aJ^2}$ bestätigt.[1] In der nachstehenden Tabelle ist J das Moment des Elektromagnetes (in willkürlichem Masse), T das Torsionsmoment, welches zur Erhaltung des Kölbchens in seiner Lage angewendet werden musste. Es diente stets

[1]) Pogg. 127, 1. 1865.

dieselbe Lösung von Eisenvitriol in demselben Kölbchen, so dass a konstant war.

J	41·4	78·8	116	150·3	181·8	208·5	181	148·8	114·8	78·6
T	15	53·3	115·2	193	283	375·8	280·7	191	114·7	53·7
$T:J^2$	8751	8583	8586	8545	8561	8564	8568	8621	8704	8691

Wie man sieht, ist die letzte Reihe genügend konstant und die angegebene Reduktionsformel somit anwendbar.

Der Einfluss der Konzentration ist, wie erwähnt, schon von Plücker untersucht worden. Der Befund, dass der Magnetismus der gelösten Salzmenge einfach proportional ist, wurde von Wiedemann bestätigt, wie aus nachfolgenden Reihen hervorgeht:

		Eisenchlorid		
a	0·595	0·450	0·300	0·149
$a\mu$	102·47	77·16	50·70	24·72
μ	172·3	170·3	169·0	165·7
		Manganchlorür		
a	0·959	0·717	0·478	0·239
$a\mu$	163	120·3	80·87	40·20
μ	170·5	167·5	170·0	168·2

Im ersten Falle findet eine Abnahme des spezifischen Magnetismus μ mit steigender Verdünnung statt; dieselbe ist auf die Bildung von colloid gelöstem Eisenoxyd (s. w. u.) zurückzuführen.

Das Lösungsmittel zeigt keinen ausgesprochenen spezifischen Einfluss auf den Magnetismus der gelösten Stoffe; sein Magnetismus oder Diamagnetismus tritt einfach additiv zu dem des Gelösten. Wiedemann fand

Eisenchlorid in Wasser	Alkohol	Äther
μ = 172·3	164·4	170·8

Mit steigender Temperatur nimmt der Magnetismus der Lösungen regelmässig ab, und zwar unabhängig von der Natur derselben um nahezu gleiche Bruchteile des Wertes bei 0°. Setzt man letzteren Wert = 100, so gilt für die verschiedenartigsten Stoffe die Formel $\mu_t = 100 - 0{\cdot}325\,t$ mit grosser Annäherung. Der Faktor 0·325, welchen Wiedemann als wahrscheinlich etwas zu klein bestimmt ansieht, stimmt nahe mit dem Koeffizienten der Abnahme der Leitfähigkeit der reinen, festen Metalle für Elektricität bei steigender Temperatur überein.

4. **Der molekulare Magnetismus.** Multipliziert man den spezifischen Magnetismus μ, der sich auf die Masseneinheit, ein Gramm, bezieht, mit dem Molekulargewichte m des untersuchten Stoffes, so erhält man den molekularen Magnetismus $M = m\mu$. Beim Vergleiche verschiedener Salze desselben Metalles fand Wiedemann den Molekularmagnetismus gleich gross, wenn die Oxydationsstufe des Metalles dieselbe war. So ergab sich:

	Chlorür	Nitrat	Sulfat	Acetat	Mittel
Nickel	14·00	14·33	14·26	—	14·2
Kobalt	30·58	31·09	32·18	—	31·3
Eisen (Oxydul)	38·58	38·62	39·04	—	38·7
Mangan	47·05	46·93	46·98	45·86	46·8
Chrom (Oxyd)	39·88	37·05	38·12	—	38·4
Eisen (Oxyd)	96·33	94·10	92·97	—	94·5

Die Metalle Ni, Co, Fe, Mn bilden nahezu eine arithmetische Reihe von der Form a, a + 2b, a + 3b, a + 4b. Bemerkenswert ist der Unterschied zwischen den Salzen des Eisenoxyduls und Eisenoxyds. In der Tabelle beziehen sich die Zahlen auf verschiedene Metallmengen; auf gleichen Eisengehalt bezogen sind die Oxydsalze 1·24mal stärker magnetisch als die Oxydulsalze. Indessen ist nicht nur die Oxydationsstufe massgebend. Stellt man nach einer der bekannten Methoden colloid gelöstes Eisenoxydhydrat dar, so zeigt dieses einen Magnetismus, der nur $^1/_6$ von dem des mit Säure verbundenen Oxydes beträgt.

Anhangsweise mag hier bemerkt werden, dass dieselben Werte für den molekularen Magnetismus, welche sich aus Lösungen ergeben haben, sich bei den festen Salzen, namentlich den mit Krystallwasser verbundenen, wiederfinden.

Eine Konsequenz der Unabhängigkeit des Molekularmagnetismus der Salze von der Natur der Säure ist die, dass bei doppelten Zersetzungen sich derselbe nicht ändert, wie dies Wiedemann in zahlreichen Fällen nachgewiesen hat.[1])

Diese Gesetze gelten indessen nur so lange, als die Konstitution der Salze eine ähnliche ist, d. h. nur für solche Salze, welche die gewöhnlichen Reaktionen der in ihnen enthaltenen Metalle geben. Findet letzteres nicht mehr statt, wie z. B. bei den Doppelcyaniden des Eisens, Kobalts und Mangans, so zeigen sich ganz neue Werte, die sehr viel kleiner sind, als die vorher gegebenen; beim Ferrocyankalium ist sogar, wie schon Faraday fand, Diamagnetismus eingetreten. Desgleichen sind die Molekularmagnetismen der ammoniakalischen Kobaltdoppelverbindungen ganz abweichend von denen der gewöhnlichen Kobaltsalze. Ich erspare mir die Wiedergabe der entsprechenden Zahlen, da allgemeinere Resultate irgend welcher Art sich bisher nicht haben aus ihnen ziehen lassen.

Weitere ausgedehnte Untersuchungen Wiedemanns[2]) über die Zerlegung der Eisenoxydsalze durch Wasser gehören an einen anderen Ort.

5. **Untersuchungen von S. Wleügel und S. Henrichsen.**[3]) Die ebengenannten Autoren haben eine Reihe organischer Verbindungen auf ihre

---

[1]) Pogg. 135, 177. 1868, auch Dekanatsprogramm, Leipzig, 1875. [2]) Wied. Ann. 7, 45. 1878. [3]) Wied. Ann. 22, 121. 1884.

magnetischen Eigenschaften untersucht, indem sie sich einer Methode ähnlich der von Wiedemann bedienten, bei der indessen statt des Torsionsdrahtes eine bifilare Aufhängung benutzt war. Setzt man den Diamagnetismus des Wassers = — 100, so ergeben sich folgende spezifische und molekulare Magnetismen μ und M, wobei das negative Vorzeichen bedeutet, dass die untersuchten Stoffe sämtlich diamagnetisch sind.

	μ	M		μ	M
Methylalkohol	— 94·40	— 3021	Propylalkohol	— 107·51	— 6451
Methyljodid	58·01	8238	Isopropylalkohol	107·51	6451
Methylsulfid	102·34	6345	Propyljodid	66·65	11331
Methylacetat	80·90	5987	Propylbromid	74·48	9161
Äthylalkohol	101·09	4759	Propylchlorid	100·08	7857
Äthyljodid	61·96	9665	Propylsulfid	107·84	12724
Äthylbromid	68·90	7511	Isobutylalkohol	109·80	8125
Äthylsulfid	105·48	9493	Isobutylacetat	96·07	11167

Von den Schlüssen, welche die Autoren aus diesem Material ziehen, ist mir ein Teil, offenbar wegen der Kürze des Auszuges, nicht verständlich. Die Alkohole bilden eine Reihe mit annähernd gleichen, jedoch deutlich abnehmenden Unterschieden der Molekularmagnetismen. Die spezifischen Magnetismen derselben sind von dem des Wassers nicht sehr verschieden und nehmen mit dem Molekulargewichte etwas zu. Die Sulfide schliessen sich jenen vollkommen an. Die Isomeren, Propyl- und Isopropylalkohol, ergeben vollkommen gleiche Werte. Auch die homologen Bromide und Jodide zeigen annähernd dieselbe Differenz des Molekularmagnetismus; die spezifischen Magnetismen sind geringer als die der Alkohole und nehmen gleichfalls mit dem Molekulargewichte nur wenig zu.

Worauf die Autoren ihren Satz begründen, dass der Molekularmagnetismus der Verbindungen gleich der Summe der Partialmagnetismen des Alkoholradikals und des übrigen Teiles der Verbindung sei, ist mir nicht ersichtlich geworden.

Zwölftes Kapitel. Spezifische Wärme der Flüssigkeiten.

1. **Ältere Untersuchungen.** Es hat auffallend lange gedauert, bis die spezifische Wärme flüssiger Stoffe die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich zog. Während an starren Körpern das Studium dieser Eigenschaft Gesetze ergeben hatte, deren Bedeutung eine sehr beträchtliche ist, wurde kaum der Versuch gemacht, solche bei Flüssigkeiten aufzusuchen.

Die ältesten Messungen einzelner spezifischer Wärmen reichen bis in die Zeiten zurück, in welchen diese Eigenschaft entdeckt wurde; Black,

Irvine sowie Wilke haben solche vorgenommen. Auch Lavoisier und Laplace haben bei ihrer grossen Arbeit über die Wärme einzelne Bestimmungen gemacht. Auf eine etwas grössere Zahl von Stoffen haben erst de la Rive und Marcet[1]), Regnault[2]), Andrews[3]) und H. Kopp[4]) ihre Untersuchungen ausgedehnt.

Die Mitteilung der erhaltenen Zahlenergebnisse hat kein Interesse; von Bedeutung ist nur die Entdeckung Regnaults, dass die spezifische Wärme der Flüssigkeiten sich in ganz beträchtlichem Grade mit der Temperatur ändert, und zwar mit steigender Temperatur zunehmend. Insbesondere zeigten organische d. h. kohlenstoffhaltige Flüssigkeiten diese Eigentümlichkeit.

2. **Methoden.** Bevor wir auf die Besprechung der neueren Arbeiten eingehen, sollen im Zusammenhange die Versuchsanordnungen besprochen werden, deren man sich zur Bestimmung der spezifischen Wärme bedient hat.

Die älteste Methode ist die der Mischung. Bringt man zwei Körper von verschiedenen Temperaturen in innige Berührung, bis die Temperaturen sich ausgeglichen haben, und bestimmt man die resultierende Temperatur, so kann man, vorausgesetzt dass keine wärmebindenden oder -erzeugenden Vorgänge zwischen den Körpern oder nach aussen stattgefunden haben, die von dem einen Körper bei seiner Abkühlung abgegebene Wärmemenge gleich der setzen, welche der andere Körper bei seiner Erwärmung aufnimmt. Rechnet man aufgenommene Wärmemengen positiv und abgegebene negativ, so muss die Summe derselben unter obigen Voraussetzungen gleich Null sein, $dQ_1 + dQ_2 = 0$. Daraus folgt, da $dQ = cmdt$ ist, wenn wir gleichzeitig die Endtemperatur gleich t setzen, wodurch die Temperaturänderungen dt gleich $t - t_1$ resp. $t - t_2$ werden,

$$c_1 m_1 (t - t_1) + c_2 m_2 (t - t_2) = 0.$$

Die Gleichung kann natürlich auf eine beliebige Anzahl von gemengten Körpern ausgedehnt werden, indem für jeden ein neues Glied $c_n m_n (t - t_n)$ hinzutritt.

Ist eine der spezifischen Wärmen bekannt, etwa c_2, so ergiebt sich die andere

$$c_1 = \frac{c_2 m_2 (t - t_2)}{m_1 (t_1 - t)}.$$

Gewöhnlich werden die Versuche nach der Mengungsmethode mit Wasser ausgeführt, dessen spezifische Wärme, wenn wir ihre sehr geringe Ände-

---

[1]) Pogg. 52, 120. 1841. [2]) Mém. de l'ac. franç. 26, 262. 1862. [3]) Pogg. 75, 501 aus Journ. Chem. Soc. No. 1, 27. [4]) Pogg. 75, 98. 1848.

rung mit der Temperatur vernachlässigen, nach der Definition (S. 206) gleich Eins ist. Ist dies nicht zulässig, so wendet man eine andere passende Flüssigkeit an, deren spezifische Wärme man vorher bestimmt hat. Man führt letzteres am zweckmässigsten aus, indem man einen passenden, auf bekannte Temperatur erhitzten Körper einmal in Wasser, sodann in der Flüssigkeit abkühlt; sind die Endtemperaturen gleich, so verhalten sich die Wärmekapazitäten umgekehrt wie die Temperaturänderungen, anderenfalls muss man die obige Formel anwenden.

Bei allen diesen Bestimmungen sind Korrektionsrechnungen von zweierlei Art zu machen. Einmal erfahren nicht nur der untersuchte Körper und die Mischflüssigkeit Temperaturänderungen, sondern auch das Gefäss, in welchem der Prozess vorgenommen wird, das **Kalorimeter**, und ebenso das Thermometer, welches in die Flüssigkeit taucht. Andererseits steht unter allen Umständen das Kalorimeter in Wärmeaustausch mit seiner Umgebung, so dass die oben gemachte Voraussetzung, dass die gesamte Wärmemenge im Kalorimeter unverändert bleibe, nie streng richtig ist.

Die erste Korrektion wird durch die erweiterte Formel

$$c_1 m_1 (t - t_1) + c_2 m_2 (t - t_2) + c_3 m_3 (t - t_3) + c_4 m_4 (t - t_4) + \ldots . = 0$$

gegeben; für $c_3 m_3$, $c_4 m_4$ u. s. w. hat man die entsprechenden Werte in bezug auf Kalorimeter, Thermometer u. s. w. einzusetzen. Da die Temperaturänderungen, welche diese Gegenstände erfahren, mit denen der Mischflüssigkeit gleich sind, so vereinfacht sich die Formel zu

$$c_1 m_1 (t - t_1) + (c_2 m_2 + c_3 m_3 + c_4 m_4 + \ldots)(t - t_2) = 0$$

$$c_1 = \frac{c_2 m_2 + c_3 m_3 + c_4 m_4 + \ldots}{m(t_1 - t)}.$$

Die Summe $c_3 m_3 + c_4 m_4 + \ldots$ pflegt man den Wasserwert des kalorimetrischen Apparates zu nennen, weil eine demselben numerisch gleiche Gewichtsmenge Wasser dieselbe Wärmekapazität hat. Häufig lässt sich c oder m nicht einzeln finden, wie z. B. beim Thermometer, dessen Quecksilbermenge am fertigen Instrumente schwer festgestellt werden kann; dann macht es aber meist keine Schwierigkeit, das Produkt cm zu ermitteln, indem man das Thermometer auf eine bekannte höhere Temperatur bringt und durch Abkühlen desselben in einer bestimmten Wassermenge von wohlgemessener Temperatur aus der Erwärmung, welche es verursacht, die Wärmekapazität oder den Wasserwert berechnet.

Die andere Korrektion wegen des Wärmeaustausches mit der Umgebung ist schwieriger zu ermitteln und von geringerer Genauigkeit. Ein von Rumford vorgeschlagener Kunstgriff, die Anfangstemperatur der Kühl-

flüssigkeit so tief unter der Temperatur zu wählen, bei welcher das Kalorimeter mit seiner Umgebung im Temperaturgleichgewichte ist, als die Endtemperatur über derselben zu liegen kommt, führt nur in dem Falle zu richtigen Resultaten, wenn die Temperaturen um jene Mitteltemperatur symmetrisch in bezug auf gleiche Zeitintervalle verteilt sind, also etwa proportional der Zeit ansteigen. Dieser Fall tritt bei der Mischmethode nicht ein.[1])

Korrektionsformeln, welche die Leitungsfähigkeit sowie das von Newton gegebene Gesetz, dass der Temperaturaustausch zwischen verschieden warmen Körpern proportional der Temperaturdifferenz erfolge, zur Grundlage haben, sind von Neumann in seiner später zu erwähnenden Arbeit gegeben worden, doch war ihre Anwendung sowohl durch den Mangel der erforderlichen Konstanten wie auch durch die Ungenauigkeit des Erkaltungsgesetzes eine zweifelhafte. Die gegenwärtig benutzte Methode verdanken wir Regnault. Sie ist eine wesentlich empirische, indem durch Beobachtungen der Temperaturänderungen, welche das Kalorimeter vor dem Beginne und nach dem Schlusse der Erwärmung durch den hineingebrachten Körper erfährt, ein Schluss auf den Wärmeaustausch während des eigentlichen Versuches gezogen wird.

Man beginnt damit, das Thermometer des Kalorimeters in regelmässigen Intervallen, beispielsweise von 30 Sekunden, zu beobachten, und erfährt so die Temperaturänderung, welche das Kalorimeter erleidet. Dieselbe verläuft bei den geringen Änderungen, um welche es sich hier handelt, proportional der Zeit, und man kann daher, wenn in einem bestimmten Zeitpunkte der erwärmte Körper in das Kalorimeterwasser gebracht wird, die nicht direkt zu beobachtende Temperatur für diesen Moment leicht berechnen. Man setzt die Beobachtungen fort; die Temperatur steigt erst schnell, dann langsamer, erreicht ein Maximum, von dem sie erst sehr langsam, sodann aber mit nahezu gleichförmiger Geschwindigkeit abfällt. Die Beobachtungen während dieser letzten Periode müssen mindestens ebenso lange fortgesetzt werden, wie die vom Beginne des eigentlichen Versuches bis zum Eintritte der gleichförmigen Abnahme.

Hierdurch hat man den Temperaturaustausch zwischen dem Kalorimeter und seiner Umgebung sowohl für die niedrigste, die Anfangstemperatur, wie auch für eine der höchsten sehr nahe Temperatur, am Schlusse des Versuches kennen gelernt. Macht man nun die für so ge-

---

[1]) Rumford hatte seinen Kunstgriff in der That nur für den Fall angegeben, dass die Temperatur proportional der Zeit zunimmt; erst von späteren, namentlich Lehrbuchsautoren ist das Verfahren in unzulässiger Weise verallgemeinert worden.

ringe Temperaturunterschiede, wie sie hier in Betracht kommen, ohne weiteres zulässige Voraussetzung, dass der Wärmeaustausch des Kalorimeters sich seiner Temperatur proportional ändere, so lässt sich berechnen, welches die Maximaltemperatur des Kalorimeters gewesen wäre, wenn gar kein Wärmeaustausch stattgefunden hätte. Nehmen wir an, dass jeder Teil eines Versuches 10 Intervalle gedauert habe, und bezeichnen wir die entsprechenden Temperaturen mit der Nummer des Intervalles als Index, so haben wir zunächst die Vorbeobachtung mit den Temperaturen t_0 bis t_9; t_{10} kann nicht direkt abgelesen werden, da in demselben Momente der Körper in das Kalorimeter gebracht wird. Da innerhalb 9 Intervallen sich die Temperatur um $t_0 - t_9$ geändert hat, so macht das pro Intervall $\frac{t_0 - t_9}{9}$ und die Temperatur t_{10} folgt $t_{10} = t_9 + \frac{t_0 - t_9}{9}$.

Jetzt werden die Temperaturen t_{11} bis t_{20} abgelesen, wir nehmen an, dass alsdann schon wieder die Temperatur sich gleichförmig ändert; wir beobachten t_{20} bis t_{30} und erhalten daraus die Änderung pro Intervall gleich $\frac{t_{20} - t_{30}}{10}$. Es entspricht somit der mittleren Temperatur der Vorbeobachtung, t_5, die Temperaturänderung $\Delta_5 = \frac{t_0 - t_{10}}{10}$, der mittleren Temperatur der Nachbeobachtung t_{25} die Änderung $\Delta_{25} = \frac{t_{20} - t_{30}}{10}$, und für jede andere Temperatur t_n wird die Grösse Δ_n nach obiger Annahme bestimmt sein durch die Proportion:

$$(\Delta_n - \Delta_5) : (t_n - t_5) = (\Delta_{25} - \Delta_5) : (t_{25} - t_5)$$

$$\Delta_n = (t_n - t_5) \frac{\Delta_{25} - \Delta_5}{t_{25} - t_5} + \Delta_5 .$$

Für t_n sind nun die Mittelwerte der Temperaturen t_{10} bis t_{20} einzuführen, um die entsprechenden Wärmeverluste des Kalorimeters zu finden, und schliesslich sind die erhaltenen Ausdrücke:

$$\Delta_{10-11} = \left(\frac{t_{10} + t_{11}}{2} - t_5\right) \frac{\Delta_{25} - \Delta_5}{t_{25} - t_5} + \Delta_5$$

$$\Delta_{11-12} = \left(\frac{t_{11} + t_{12}}{2} - t_5\right) \frac{\Delta_{25} - \Delta_5}{t_{25} - t_5} + \Delta_5$$

u. s. w.

zu summieren.

Dabei folgt die Summe aller Δ, die wir mit $\Sigma\Delta$ bezeichnen,

$$\Sigma\Delta = \left(t_{11} + t_{12} + t_{13} + \dots t_{19} + \frac{t_{10} + t_{20}}{2} - 10\, t_5\right) \frac{\Delta_{25} - \Delta_5}{t_{25} - t_5} + 10\, \Delta_5 .$$

Addieren wir den Wert $\Sigma\Delta$, welcher die Summe sämtlicher Temperatur-

verluste vom Momente des Eintauchens bis zum vollständigen Ausgleiche darstellt, zur Temperatur des Ausgleichmomentes t_{20}, so erhalten wir die korrigierte Endtemperatur, bis zu welcher das Thermometer gestiegen wäre, wenn gar kein Temperaturaustausch nach aussen stattgefunden hätte, zu $t_{20} + \Sigma\Delta$, welcher Wert in den früheren Gleichungen für die Endtemperatur einzuführen ist.

Will man die Genauigkeit noch weiter treiben, so kann man berücksichtigen, dass nach dem Einbringen des Körpers die Wärmekapazität des ganzen Systems zugenommen hat, und dass daher der zu Anfang bestimmte Temperaturaustausch Δ_5 während der Dauer des Versuches zu hoch angesetzt ist. Man kann diesen Einwurf gänzlich beseitigen, wenn man die Temperatur zu Beginn des Versuches so reguliert, dass gar keine Änderung stattfindet; anderenfalls genügt es, wenn man statt Δ_5 die Grösse $\Delta_5 \frac{K}{K+k}$ einführt, wo K gleich der Wärmekapazität des Kalorimeters ohne den Körper, K + k die des Kalorimeters mit dem Körper ist; k braucht natürlich nur annähernd bekannt zu sein.

3. **Das Eiskalorimeter.** Neben der Mischmethode ist in neuerer Zeit eine zweite, von Bunsen erfundene, in Gebrauch gekommen, nach welcher nicht Temperaturänderungen, sondern Änderungen des Aggregatzustandes, speziell das Schmelzen von Eis zur Messung der abgegebenen Wärmen benutzt wird. Zwar ist die Anwendung der Eisschmelzung alt, sie geht bis auf Lavoisier und Laplace zurück, doch hat erst Bunsen es möglich gemacht, auf dieselbe die Konstruktion eines Apparates zu begründen, welcher Messungen von ganz ausserordentlicher Exaktheit gestattet.



Fig. 51.

Bunsens Eiskalorimeter[1]) besteht aus zwei konaxial mit einander verschmolzenen gläsernen Cylindern (Fig. 51), deren innerer, von der Form und Grösse eines Probierröhrchens, sich nach oben öffnet, während der äussere an seinem untersten Punkte in ein schmales Rohr ausläuft, welches umgebogen und nach oben geführt wird. Der Raum zwischen beiden ist mit luftfreiem Wasser und Quecksilber gefüllt, ersteres wird vom inneren Raume aus zum Gefrieren gebracht und liefert einen Eismantel von der durch Schraffierung angedeuteten Form, letzteres schliesst das Wasser nach aussen ab und giebt durch seinen Stand in der horizontalen Kapillar-

[1]) Pogg. 141, 1. 1870.

röhre c die Änderungen der relativen Menge von Eis und Wasser im Apparate zu erkennen. Da nämlich das Eis ein grösseres Volum hat als das Wasser, aus welchem es entstanden ist, so wird bei der Schmelzung des letzteren der Quecksilberfaden in c sich entsprechend der Menge geschmolzenen Eises zurückziehen.

Um nun den Apparat gegen Temperatureinflüsse zu schützen, setzt Bunsen ihn in ein grosses Gefäss voll reinsten Eises. Der Quecksilberfaden nimmt dann einen nahezu oder ganz konstanten Stand ein. Wird jetzt ein Körper von höherer Temperatur als 0° in den inneren Raum, der teilweise mit Wasser gefüllt ist, gebracht, so teilt er seine Wärme zunächst dem Wasser mit, letzteres aber wirkt wieder auf den Eismantel und es schmilzt so viel von dem letzteren, bis alles wieder die Temperatur 0° angenommen hat; der Quecksilberfaden, welcher gleich nach dem Einbringen des warmen Körpers zurückzugehen begonnen hatte, bleibt allmählich wieder stehen. Die Grösse dieser Änderung ist ein Mass für die zugeführte Wärmemenge Q, und aus letzterer, wie aus der Temperatur t, welche der Körper vor dem Versuche hatte, folgt die Wärmekapazität $K = \frac{Q}{t}$ und die spezifische Wärme $c = \frac{1}{m} \cdot \frac{Q}{t}$.

Um aus dem Skalenausschlage des Eiskalorimeters die Wärmemenge zu erfahren, dienen folgende Angaben. Nach den Versuchen von Bunsen vermindert 1 g Eis beim Schmelzen sein Volum um 0·09069 kcm und verbraucht dabei 80·03 Kalorien.

Der Rauminhalt der Kapillare wird durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt. Ist das Gewicht eines n Skalenteile langen Fadens g, so nimmt ein Skalenteil den Raum $r = \frac{g}{n \times 13{\cdot}5959}$ ein.

Da nach den obigen Daten 0·09069 kcm 80·03 Kalorien entsprechen, so ist der Wert eines Skalenteils gleich r · 882·5 Kalorien. Man kann indessen denselben Wert empirisch bestimmen, indem man eine bekannte Zahl von Kalorien mit Hülfe eines Körpers von bekannter Wärmekapazität und bekannter Temperatur in das Eiskalorimeter einführt und den Skalenausschlag beobachtet.

In der Folge hat Bunsens Apparat einige Verbesserungen erfahren. Da das Quecksilber sich in engen Kapillaren nicht frei bewegt, so ersetzten Schuller und Wartha[1]) die Messung des Quecksilberfadens durch eine Wägung, indem sie an dem Kalorimeter eine eigentümlich konstruierte Spitze anbrachten, welche in ein gewogenes Quecksilbergefäss

[1]) Wied. 2, 359. 1877.

taucht; es entspricht dann 1 g Quecksilber $\frac{882 \cdot 5}{13 \cdot 5959}$ Kalorien. Ferner ist die Beschaffung genügender Mengen reinen Eises mit Schwierigkeiten verbunden, in unreinem aber lässt sich keine Konstanz erzielen, da es einen niedrigeren Schmelzpunkt hat und im Inneren des Kalorimeters ein beständiges langsames Gefrieren bewirkt. Schuller und Wartha setzten deshalb das Eiskalorimeter in ein etwa doppelt so weites Gefäss, das mit teilweise gefrorenem reinem Wasser gefüllt war, und erst dieses in den Eiskübel. Unter solchen Umständen bewirkt eine Unreinheit des äusseren Eises nur eine Vermehruug des Eises im Umhüllungsgefässe, ohne auf das Kalorimeter Einfluss zu haben.

Eine derartige Schutzvorrichtung ist indessen meist auch nicht im stande, den langsamen Gang des Queksilberfadens gänzlich aufzuheben. Der Grund liegt in der Änderung, welche der Schmelzpunkt des Eises durch den Druck erleidet. Im Inneren des Kalorimeters steht nämlich das Eis unter dem Überdruck einer Quecksilbersäule von einigen Decimetern, während das Umhüllungsgefäss nur den Atmosphärendruck erfährt. Dadurch wird der Schmelzpunkt im Inneren etwas niedriger, und es erfolgt ein allmähliches Abschmelzen. Man kann dem Übelstand entweder dadurch abhelfen, dass man auch das äussere Gefäss in Form eines Eiskalorimeters herstellt und in demselben einen Quecksilberdruck von passender Grösse erzeugt,[1]) oder einfacher durch Zusatz minimaler Mengen irgend eines Salzes, wodurch gleichfalls eine Temperaturniedrigung bewirkt wird.

4. **Bestimmung der Wärmekapazität fester Körper.** Im Zusammenhange mit den allgemeinen Methoden sollen hier diejenigen besonderen Versuchsanordnungen gleich besprochen werden, welche bei der Untersuchung von flüssigen und festen Stoffen getroffen worden sind.

Was zunächst feste Körper anbetrifft, so sind die vorstehend dargelegten Methoden nur dann ohne weiteres verwendbar, wenn man die zu untersuchende Substanz direkt in die Kalorimeterflüssigkeit bringen darf. Geht das nicht an, so sind in die oben angegebene Gleichung

$$c_1 m_1 (t - t_1) + (c_2 m_2 + c_3 m_3 + \ldots) (t - t_2) = 0$$

noch einige Glieder einzuführen, die die Wärmekapazitäten der mit dem untersuchten Körper verbundenen Vorrichtungen enthalten. Regnault that z. B. die von ihm untersuchten Stoffe meist in ein Körbchen von dünnstem Messingdraht und brachte sie mit demselben in das Kalorimeter. Kopp schloss seine Körper in ein Gläschen ein, das daneben Benzin

[1]) Than, Wied. 13, 84. 1881.



enthielt, um den Wärmeaustausch zu beförden. In beiden Fällen werden gleichzeitig mit dem untersuchten Stoffe andere abgekühlt, und der erste Teil der Formel erhält somit eine Vermehrung um die entsprechenden Grössen $c'm'$, $c''m''$ u. s. w., so dass wir haben:

$$(c_1 m_1 + c'm' + c''m'' + \ldots) t - t_1 + (c_2 m_2 + c_3 m_3 + \ldots)(t - t_2) = 0,$$

$$c_1 = \frac{1}{m}\left\{\frac{(c_2 m_2 + c_3 m_3 + \ldots.)(t_2 - t)}{(t - t_1)} - (c'm' + c''m'' + \ldots)\right\}.$$

Die Grössen $c'm'$, $c''m''$ u. s. w. bestimmt man durch einen Vorversuch, bei welchem keine weitere, in bezug auf ihre Wärmekapazität unbekannte Substanz in Anwendung kommt.

Wenn die zu untersuchenden Stoffe nicht auf höhere Temperatur erwärmt werden dürfen, so wählt man die Temperatur t_1 viel niedriger als die des Kalorimeterwassers.

Will oder kann man das nicht, kann man sich einer von Pape angegebenen Abänderung des Mischungsverfahrens bedienen, indem man irgend einen Körper von einer bestimmten Temperatur einmal im Kalorimeter, das bloss mit Flüssigkeit beschickt ist, abkühlt, ein andres Mal aber in demselben Kalorimeter, das daneben eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Körpers enthält. Ist τ die Anfangstemperatur des Heizkörpers und K seine Wärmekapazität, so gilt für den ersten Versuch

$$K(t - \tau) + (c_2 m_2 + c_3 m_3 + \ldots)(t - t_2) = 0;$$

für den zweiten dagegen

$$K(t' - \tau') + (c_1 m_1 + c_2 m_2 + c_3 m_3 + \ldots)(t' - t'_2) = 0;$$

und daher

$$c_1 = \frac{1}{m_1}\left\{\frac{K(\tau' - t')}{t' - t'_2} - (c_2 m_2 + c_3 m_3 + \ldots)(t' - t'_2)\right\}.$$

K wird aus dem ersten Versuch berechnet; besonders einfach werden die Rechnungen, wenn man sich so einrichtet, dass $\tau = \tau'$, was nicht schwer, und $t = t'$, was im allgemeinen viel schwieriger zu erreichen ist. Empfehlenswert ist indessen die Methode überhaupt nicht, da die Versuchsfehler einen viel grösseren Einfluss haben, als bei den anderen.

5. **Wärmekapazität der Flüssigkeiten.** Für Flüssigkeiten dient entweder eine ähnliche Methode, wie sie bei festen Körpern angewendet wird, oder man benutzt die zu untersuchenden Substanzen selbst als Kalorimeterflüssigkeiten und führt denselben immer gleiche Wärmemengen zu. Man macht zuerst einen Versuch mit Wasser, sodann einen solchen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und hat die Gleichungen:

$$Q + (cm + c_2 m_2 + c_3 m_3 + \ldots)(t - t_2) = 0,$$
$$Q + (c'm' + c_2 m_2 + c_3 m_3 + \ldots)(t' - t'_2) = 0,$$

wo $c\,m$ sich auf Wasser, $c'm'$ auf die Flüssigkeit und $c_2 m_2$, $c_3 m_3 \ldots$ auf den Wasserwert des Apparates beziehen. Da $c = 1$ zu setzen ist, so folgt

$$c' = \frac{1}{m'}\left\{\frac{(m + c_2 m_2 + \ldots)(t - t_2)}{t' - t'_2} - (c_2 m_2 + c_3 m_3 + \ldots)\right\}.$$

Die stets gleiche Wärmemenge Q, welche, wie man sieht, nicht bekannt zu sein braucht, erhält man auf folgende Weise.

Andrews benutzt ein sehr grosses Thermometer mit zwei Marken, von denen die eine eine hohe Anfangstemperatur, die zweite eine Endtemperatur bezeichnet, welche nur wenig über der vom Kalorimeter erreichten liegt.[1]) Man erwärmt die Vorrichtung zuerst über die Anfangstemperatur, und in dem Augenblicke, wo das Quecksilber bei langsamer Abkühlung die obere Marke erreicht hat, taucht man sie in das Kalorimeter. Dort verweilt sie unter stetem Umrühren so lange, bis das Quecksilber bis zur unteren Marke gefallen ist, nnd wird in diesem Momente entfernt. Pfaundler legt in die Kalorimeterflüssigkeit eine Spirale von dünnem Draht und lässt eine bestimmte Elektricitätsmenge durchgehen, die in dem Draht eine proportionale Wärmemenge erzeugt. Da indessen die Wärmeentwicklung ausser von der Elektricitätsmenge noch vom Widerstande der Drahtspirale abhängt, welcher mit der Temperatur veränderlich ist, so muss man entweder stets zwischen denselben Temperaturen arbeiten oder entsprechende Korrektionen anbringen.

J. Thomsen endlich führt seinem Kalorimeter die gleichen Wärmemengen durch Verbrennung gemessener Wasserstoffmengen in überschüssigem Sauerstoff zu. Innerhalb des Kalorimeters liegt eine Verbrennungskammer aus Platin, in welcher der Vorgang erfolgt; das entstandene Wasser wird aufgefangen und gewogen.

6. **Spezifische Wärme des Wassers.** Von massgebender Bedeutung für alle Kalorimetrie ist die genaue Kenntnis der spezifischen Wärme des Wassers. Dieselbe ist, wie bereits früher mitgeteilt wurde, zur Einheit der spezifischen Wärme gewählt worden, und es erhebt sich zunächst die hochwichtige Frage, ob dieselbe bei verschiedenen Temperaturen gleiche oder verschiedene Werte hat.

Den ersten Versuch einer exakten Beantwortung dieser Frage besitzen wir von Regnault, welcher bei seinen Arbeiten über die Konstanten der Dampfmaschinen auch der spezifischen Wärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen bedurfte.[2]) Die Untersuchung, welche er mit der ihm eigentümlichen Gewissenhaftigkeit anstellte, wurde nach der

[1]) Die zweite Marke rührt von Hirn her.

[2]) Mém. de l'Acad. 21, 729. Pogg. 79, 241. 1850.

Mischungsmethode durchgeführt, indem in ein grosses, mit kaltem Wasser gefülltes Kalorimeter eine bestimmte Menge heisses Wasser einströmte, das in einem Dampfkessel unter konstantem Druck im Sieden erhalten wurde. Die Temperatur des Wassers im Dampfkessel schwankte zwischen 113° und 190°, während das Kalorimeterwasser 9° bis 14° warm war und eine Temperatursteigerung von 9° bis 16° erfuhr. Zur Wechselwirkung gelangten demnach nur Wasser unter 29° und über 113°. Aus der Gesamtheit der Versuche, 40 an der Zahl, die einen recht regelmässigen Gang zeigen, berechnet Regnault für die Wärmekapazität von einem Kilogramm Wasser die Formel:

$$K = 1 + 0{\cdot}00004\,t + 0{\cdot}000\,000\,9\,t^2.$$

Die Wärmemenge Q, welche einem Kilogramm Wasser zugeführt werden muss, um seine Temperatur von 0° auf t° zu erhöhen, findet man, da $K = \frac{dQ}{dt}$, durch Integration

$$Q = t + 0{\cdot}00002\,t^2 + 0{\cdot}000\,000\,3\,t^3$$

und die mittlere Kapazität c_m zwischen den Temperaturen t_1 und t_2, da

$$c_m = \frac{Q_2 - Q_1}{t_2 - t_1}$$

$$c_m = 1 + 0{\cdot}00002\,(t_2 + t_1) + 0{\cdot}000\,000\,3\,(t_2^2 + t_2\,t_1 + t_1^2)$$

wie sich leicht ergiebt, wenn man die zweite Formel für Q_2 und Q_1 anwendet und den Unterschied durch $t_2 - t_1$ dividiert. Dabei ist die Wärmemenge, welche die Temperatur von 1 kg Wasser von 0° auf 1° erhöht, gleich Eins gesetzt.

Nach der Formel von Regnault beträgt die wahre spezifische Wärme des Wassers bei 100° 1·0130, die mittlere zwischen 0° und 100° nur 1·0050 und die wahre bei 20° 1·0012.

Bei dem unbegrenzten Vertrauen, mit welchem man die Resultate von Regnaults Untersuchungen aufzunehmen pflegte, fanden diese Zahlen alsbald Platz unter den gesicherten Ergebnissen der Wissenschaft. Um so grösseres Aufsehen erregte daher eine Arbeit von L. Pfaundler und H. Platter,[1]) welche 20 Jahre später dieselben gänzlich in Frage stellten und auf eine Veränderlichkeit der spezifischen Wärme des Wassers hindeuteten, welche 200 mal grösser war, als Regnault sie gefunden hatte. Alsbald wurde das Problem von mehreren Seiten gleichzeitig in Angriff genommen. Zunächst stellte Hirn eine Untersuchung nach einer abweichenden Methode an. Während Pfaundler und Platter ihre Resultate durch Zusammengiessen annähernd gleicher Wassermengen von verschie-

[1]) Pogg. 140, 574. 1870.

dener Temperatur gewonnen hatten, führte Hirn[1]) einer bestimmten grossen Wassermenge von niedriger Temperatur successive gleiche Wärmemengen zu und mass die Temperaturerhöhung mittelst eines sehr empfindlichen Luftthermometers. Die Wärmezufuhr wurde mit Hülfe einer aus Weissblech gefertigten cylindrischen Flasche von 4 cm Durchmesser und 15 cm Höhe, die etwa 200 g Wasser fasste, in der Weise bewerkstelligt, dass zunächst die Temperatur des Gefässes soweit erhöht wurde, dass das Wasser sich über einen Strich an einer Glasröhre erhob, in welche der Cylinder am oberen Ende auslief. In dem Moment, in welchem bei der Abkühlung in der Luft die sinkende Wassersäule den Strich berührte, wurde der Cylinder in das Kalorimeter gebracht; berührte die sinkende Wassersäule einen zweiten, tiefer belegenen Strich, so wurde er wieder entfernt. Die auf diese Weise zugeführten, stets gleichen Wärmemengen mussten Temperaturänderungen hervorbringen, welche der Wärmekapazität bei der fraglichen Temperatur umgekehrt proportional waren. Nun beobachtete Hirn allerdings eine Veränderlichkeit der Temperaturerhöhung mit der Anfangstemperatur, bei 0°3 betrug sie 1°424, bei 16°3 nur 1°302, dieselbe ist viel grösser, als sie nach der Formel von Regnault sich berechnet, dagegen erheblich kleiner, als Pfaundler und Platter sie gefunden hatten.

Das Gleiche fanden alsbald Jamin und Amaury,[2]) welche ähnlich wie Hirn verfuhren, nur dass sie die bekannte Wärmemenge mit Hülfe eines galvanischen Stromes einführten. Sie fanden gleichfalls nicht die auffallenden Anomalien um 7°, welche Pfaundler und Platter beobachtet hatten, sondern eine stetige Zunahme der Wärmekapazität zwischen 0° und 75°, welche sich durch die Formel

$$c = 1 + 0{\cdot}00110\,t + 0{\cdot}000\,0012\,t^2$$

ausdrücken liess. Nach derselben wäre die Veränderlichkeit von c etwa zehnmal so gross, wie nach Regnaults Formel, $c = 1{\cdot}122$ bei 100° und $c = 1{\cdot}011$ bei 10°.

Regnault bemerkt dazu,[3]) dass er allerdings einige Unregelmässigkeiten der Wärmekapazität in der Nähe von 4° gelegentlich beobachtet habe, dass dieselben aber äusserst geringfügig seien und von ihm nicht weiter verfolgt worden wären. Ein und dasselbe auf 100° erwärmte Stück Blei, successive in Wasser von 1°, 2°... bis 10° abgekühlt, gab fast konstante Zahlen für die Wärmekapazität, deren Abweichungen zu gering waren, um mit Sicherheit anderen Ursachen zugeschrieben werden zu können, als den gewöhnlichen Versuchsfehlern.

---

[1]) C. rend. 70, 592. 1870. [2]) C. rend. 70, 661. 1870. [3]) ib. 664



Pfaundler und Platter, welche ihre Versuche nur als vorläufige mitgeteilt hatten, revidierten dieselben alsbald, und entdeckten auch eine Fehlerquelle, welche die grossen Abweichungen hervorgebracht hatte. Um von der ungleichen Veränderlichkeit verschiedener Thermometer unabhängig zu sein, hatten sie nämlich mit einem und demselben Thermometer erst die Temperatur des kälteren, dann die des wärmeren Wassers und schliesslich die des Gemenges gemessen; das Thermometer hatte also erst fallend, dann steigend, dann wieder fallend seinen Stand erreicht. Nun ergab sich, dass ein Thermometer mit feinem Faden und grossem Gefäss nicht genau denselben Stand erreicht, wenn es dieselbe Temperatur einmal steigend, das andere Mal fallend annimmt; der Unterschied kann bis 0°1 betragen und erklärt nahezu die beobachteten Abweichungen.

Neue Versuche [1]) zeigten indessen, dass wenn auch die Grösse der früheren Abweichungen sich als irrig herausstellte, der Sinn derselben doch insofern erhalten blieb, als von 0° bis 7° die Wärmekapazität nicht unbedeutend zunimmt, um etwa 2·5 Proz., und über 7° entweder wieder abnimmt oder doch fast ganz konstant wird. Die Versuche erstrecken sich über die ersten 11 Grade; eine Formel ist nicht berechnet worden.

In diesem Stadium blieb die Angelegenheit, bis 1877 unter Wüllners Leitung W. v. Münchhausen sich mit der Frage beschäftigte. [2]) Die in der ersten der beiden citierten Abhandlungen mitgeteilten Daten sind nicht richtig berechnet worden, und zum Zweck endgültiger Zurechtstellung der begangenen Fehler konnte Wüllner das Material nicht mehr vollständig erlangen, da der Beobachter inzwischen verstorben war; die Resultate sind somit nicht ganz zweifellos. Aus der Neuberechnung durch Wüllner ergiebt sich die Formel $c = 1 + 0·000\,425\,t$, also die spezifische Wärme bei 10° $c = 1·004$, die bei 100° 1·0425, also wieder grösser, als nach Regnault, dagegen kleiner als nach Jamin und Amaury.

Einen Wert für die Zunahme der spezifischen Wärme, welcher sich dem der letztgenannten Autoren wieder sehr nähert, erhielt Marie Stamo. [3]) Die Methode bestand darin, dass Wasser von bestimmter höherer Temperatur in ein locker mit Kupferkörnern angefülltes Kalorimeter gegossen wurde. Die Änderung der Wärmekapazität des Kupfers mit der Temperatur war bestimmt und wurde in Rechnung gebracht. Für die Zunahme der spezifischen Wärme des Wassers ergab sich die Formel $c = 1 + 0·001255\,t$, welche für 100° $c = 1·1255$ giebt. Nach der Pfaundlerschen Methode der galvanischen Erwärmung folgte ein kleinerer Wert, $c = 1 + 0·00085\,t$.

---

[1]) Pogg. 141, 537. 1870. [2]) Wied. 1, 592. 1877; ib. 10, 284. 1880.
[3]) Diss. Zürich 1877, cit. aus Beibl. 3, 844. 1879.



S. Henrichsen hat zuerst das Bunsensche Eiskalorimeter zur Bestimmung der Wärmekapazität des Wassers in Anwendung gebracht,[1]) worin ihm die späteren Experimentatoren gefolgt sind. Das untersuchte Wasser, etwa 0·7 g, befand sich in einem zugelöteten Silbergefässe, dessen Wärmekapazität vorher bestimmt worden war. Die Anfangstemperaturen waren 93°, 76°, 55°, 43° und 25°; aus den beobachteten Zahlen folgt die Formel für die wahre Wärmekapazität

$$c = 1 + 0{\cdot}000\,315\,6\,t + 0{\cdot}000\,004\,045\,t^2$$

woraus für 10° c = 1·0034, für 100° c = 1,071 folgt. Die Zahlen liegen zwischen denen von Jamin und denen von Regnault; sie sind höher als die von Münchhausen.

Gleichzeitig mit Henrichsen veröffentlichte H. A. Rowland bei Gelegenheit einer sehr ausgedehnten Arbeit über das mechanische Äquivalent der Wärme Kapazitätsbestimmungen des Wassers, die mir leider nur im Auszuge[2]) vorliegen. Letzterem entnehme ich das allgemeine Resultat, dass die Wärmekapazität des Wassers zwischen 0° und 30° bis 35° abnimmt, um von dort ab langsam zu wachsen. Das tritt in Widerspruch mit allen früheren Beobachtungen, wenigstens so lange man nicht einen noch komplizierteren Gang der Wärmekapazität annimmt, da Hirn sowie Pfaundler und Platter eine unzweideutige Zunahme zwischen 0° und 10° konstatiert haben.

Speziell auf das Verhältnis der Wärmekapazitäten beim Siedepunkt und bei gewöhnlicher Temperatur beziehen sich die Versuche, welche Baumgartner unter Pfaundlers Leitung nach der Mischmethode ausgeführt hat.[3]) Dabei wurde siedendes Wasser in das mit Wasser von 1°—2°, resp. 11°—13° gefüllte Kalorimeter gebracht; die Temperatursteigerung betrug 10—12 Grade. Unter der Voraussetzung, dass die Änderung der spezifischen Wärme der Temperaturänderung proportional sei, berechnet sich der entsprechende Ausdruck zu $c = 1 + 0{\cdot}000\,307\,t$, wonach die spezifische Wärme bei 100° c = 1·0 307 wäre. Indessen ergiebt sich der Koeffizient bei einer Versuchsreihe, wo das Kalorimeterwasser sich von 2° auf 15° erwärmte, viel grösser, als bei einer anderen, wo die Erwärmung sich zwischen 12° und 22° bewegte, woraus auf eine kleinere mittlere Wärmekapazität zwischen den ersten Grenzen, als zwischen den zweitgenannten zu schliessen wäre.

Auf einen eigentümlich auf- und absteigenden Gang der spezifischen Wärme des Wassers bei mittleren Temperaturen, der durch die Widersprüche der vorstehenden Versuchsergebnisse wahrscheinlich gemacht

[1]) Wied. 8, 83. 1880. [2]) Beibl. 4, 713. 1880. [3]) Wied. 8, 648. 1880.



wird, deuten auch die Versuche hin, welche P. Neesen[1]) mit dem Eiskalorimeter ausführte.

Das Wasser, 5 bis 7 g, befand sich zum Teil in Platin, zum Teil in Glas, und wurde in einem nach d'Arsonval konstruierten Thermostat erwärmt, der die Temperatur bis auf 0°01 konstant zu halten gestattet. Da der Verfasser selbst seine Versuche als vorläufige bezeichnet, so gebe ich die entsprechenden Zahlen nicht wieder, sondern begnüge mich mit dem allgemeinen Befunde, dass die Wärmekapazität zwischen 2° und 20° annähernd konstant bleibt, bei 20° ein starkes Minimum zeigt und von da ab langsam wächst. Die Versuchsfehler sind dabei so gross, dass mehr als der allgemeine Gang sich nicht erkennen lässt.

In sehr ausgedehnter, aber doch nicht völlig abschliessender Weise hat endlich A. W. Velten[2]) unter Wüllners Leitung die Frage bearbeitet. Die angestellten Versuche sind von zweierlei Art: erstens Mischversuche, wie sie Regnault, Pfaundler und Platter und v. Münchhausen anstellte, und zweitens solche mit dem Bunsenschen Eiskalorimeter. Für das sehr ausgedehnte Beobachtungsmaterial fehlt hier der Raum; die Gesamtergebnisse der Versuche nach der Mischmethode fasst Velten wie folgt zusammen:

1. Von 5° bis über 12° hinaus zeigt die spezifische Wärme des Wassers ein Wachsen, zwischen 12° und 26° ein Maximum, von da bis 40° eine Abnahme, ein Minimum in der Nähe von 40°, darüber hinaus bis 100° eine Zunahme, in der Nähe von 100° ein Maximum, von dort ab wiederum eine Abnahme. Die letztere ist freilich sehr unsicher, da sie ausschliesslich auf den Beobachtungen von Regnault beruht, aus denen dieser selbst eine Zunahme berechnet hat, während die von ihm publizierten Versuchsdaten umgekehrt eine Abnahme ergeben, wenn man sie neu berechnet.

Die Versuche mit dem Eiskalorimeter sind gleichfalls sehr zahlreich und erstrecken sich über das Temperaturintervall 7° bis 100°. Velten giebt als unbedingt vergleichbare Werte die Quecksilbermengen an, welche bei der Abkühlung von 1 g Wasser von t° auf 0° pro Grad vom Eiskalorimeter eingesogen worden sind; dieselben betragen (Mittelwerte von 3—14 Versuchen):

t	g	t	g
0° bis 7°31	0·015869	zwischen 0° und 7°31	0·015869
„ „ 10°87	704	7°31 und 10°87	15365
„ „ 12°34	675	10°87 und 12°34	461
„ „ 14°59	642	von da bis 14°59	461

[1]) Wied. 18, 309. 1883. [2]) Wied. 21, 31. 1884.

t	g	t	g
0° bis 18° 36	0·015636	von da bis 18° 36	0·015613
„ „ 23° 04	595	„ „ „ 23° 04	434
„ „ 27° 67	577	„ „ „ 27° 07	487
„ „ 40° 58	486	„ „ „ 40° 58	291
„ „ 42° 14	477	„ „ „ 42° 14	243
„ „ 56° 13	445	„ „ „ 56° 13	349
„ „ 70° 95	457	„ „ „ 70° 95	503
„ „ 99° 68	471	„ „ „ 99° 68	506

Es ergiebt sich daraus folgendes:

Zwischen 0° und 7° ist die mittlere spezifische Wärme die grösste, welche überhaupt für ein Temperaturintervall vorkommt. Zwischen 7° und 11° ist dieselbe um mehr als $3^1/_2$ Proz. kleiner, darauf steigt die spezifische Wärme und erreicht zwischen 14° und 27° ein Maximum. Über 27° hinaus fällt sie und erreicht in der Gegend von 40° ein Minimum, darüber hinaus tritt wiederum eine Steigerung ein bis 100°.

Wie man sieht, stehen die eiskalorimetrischen Bestimmungen im besten Einklange mit den Mischversuchen; auch lassen sich die Ergebnisse beider Reihen durch dieselbe Formel mit Abweichungen von weniger als 0·2 Proz. darstellen. Letztere lautet:

$$c = 1 - 0{\cdot}00\,1462\,551\,2\,t + 0{\cdot}000\,023\,798\,1\,t^2 - 0{\cdot}000\,000\,107\,16\,t^3$$

Indessen gilt sie nur zwischen 18° und 100°, da sie nicht die starken Änderungen unterhalb dieser Temperatur zum Ausdruck bringt. Die Formel giebt zwischen 0° und 43° 5 abnehmende Werte, bei 43° 5 ein Minimum und bei 104° 5 ein Maximum.

Die wichtige Frage nach dem Werte der wie gewöhnlich definierten Wärmeeinheit, der Wärmemenge, welche 1 g, resp. 1 kg Wasser von 0° auf + 1° bringt, ist noch völlig unentschieden. Praktisch ist bei fast allen thermischen Messungen die Kalorie durch Erwärmung um 1° bei mittlerer Zimmertemperatur, 15°—18°, definiert; als endgültige Bestimmung würde es sich empfehlen, die Definition der Wärmemenge eng an die der Temperatur anzuknüpfen. Als Masseinheit dieser ist ja auch nicht in erster Linie der Celsiusgrad angenommen, sondern der Unterschied zwischen der Schmelz- und der Siedetemperatur des Wassers. Demgemäss liegt nichts näher, als ohne Rücksicht auf die Änderung der spezifischen Wärme des Wassers die Wärmemenge, welche die Masseneinheit Wasser aufnehmen muss, um das Temperaturintervall zwischen den beiden Fixpunkten des Thermometers zu durchlaufen, als Wärmeeinheit anzusehen. Diese neue Kalorie wäre alsdann etwa 100 mal grösser als die bis jetzt gebräuchlich gewesene und auch insofern zweckmässiger, als die bisherige Einheit für das gegenwärtig in der Thermochemie er-

reichbare Mass der Genauigkeit gerade etwa 100 mal zu klein ist. Auch hat sich das Bedürfnis nach einer derartigen, experimentell leicht zu realisierenden Einheit längst praktisch herausgestellt.[1])

7. **Versuche von Reis.** Die umfassendsten Bestimmungen spezifischer Wärme flüssiger Stoffe sind von M. A. von Reis ausgeführt worden,[2]) welcher mit den von Brühl benutzten Präparaten gearbeitet hat. Da die Temperatur meist einen grossen Einfluss auf die spezifische Wärme hat, wurde der Wert dieser zwischen verschiedenen Grenzen ermittelt, um den fraglichen Einfluss kennen zu lernen; die Methode war die erweiterte Kopp'sche (s. w. u.). Untersucht wurden etwa 70 Substanzen.

Um vergleichbare Zahlen zu haben, berechnet Reis aus den bei verschiedenen Temperaturen angestellten Beobachtungen die mittleren spezifischen Wärmen für das Intervall zwischen 20° und dem Siedepunkte der betreffenden Substanzen. Die Wahl dieses Intervalls ist etwas willkürlich und schwankt innerhalb weiter Grenzen je nach dem Siedepunkte. Rationeller wäre es gewesen, statt der mittleren spezifischen Wärme die wahre beim Siedepunkte zu berechnen, was gar keine Schwierigkeiten gemacht hätte, da ohnedies Interpolationsformeln für die spezifische Wärme von der Form $c = K + at + bt^2$ berechnet wurden,[3]) in die dann bloss die Siedetemperatur einzusetzen war.

Die spezifische Wärme sämtlicher Flüssigkeiten erwies sich mit der Temperatur steigend; der Faktor a war somit stets positiv.[4]) Das Zeichen von b wechselt, es ist häufiger negativ als positiv und hat stets nur einen geringen Wert.

Um etwaige stöchiometrische Gesetzmässigkeiten zu entdecken, hat man die Wärmekapazitäten auf Molekulargewichte zu beziehen. Aus den entsprechenden Rechnungen von Reis, die sich, wie erwähnt, auf die mittlere spezifische Wärme zwischen 20° und dem Siedepunkte gründen, stelle ich folgende Werte der Molecularwärmen zusammen:

---

[1]) Vgl. Schuller und Wartha, Wied. 2, 364, welche mit diesem Vorschlage schon 1877 vorgegangen sind.

[2]) Wied. 13, 447. 1881.

[3]) Die Formel, welche Reis mitteilt, ergiebt für a die Hälfte, für b ein Drittel des Wertes, welcher ihnen in der Interpolationsformel für die spezifische Wärme zukommt.

[4]) In zwei Fällen ist a negativ; alsdann hat aber b einen grossen positiven Wert, so dass das negative Zeichen nur von der eigentümlichen Form der Zunahme resp. von Versuchsfehlern herrührt; eine Zunahme findet jedenfalls stets statt. Ein Ausdruck von der Form $c = K + at$ wäre wohl innerhalb der Versuchsfehler vollkommen genügend gewesen.



			Δ
Methylalkohol	CH_4O	21·0	
Äthyl „	C_2H_6O	30·3	9·3
Propyl „	C_7H_8O	40·5	10·2
Butyl „	$C_4H_{10}O$	50·9	10·4
Amyl „	$C_5H_{12}O$	60·5	9·6
Capryl „	$C_8H_{18}O$	87·5	3 × 9·0
Propylaldehyd	C_3H_6O	32·6	
Valeral	$C_5H_{10}O$	47·7	2 × 7·5
Önanthol	$C_7H_{14}O$	62·9	2 × 7·6
Acetylchlorid	C_2H_3OCl	27·9	
Propionylchlorid	C_3H_5OCl	34·6	6·7
Butyrylchlorid	C_4H_7OCl	42·2	7·6
Valerylchlorid	C_5H_9OCl	50·4	8·2

			Δ
Ameisensäure	CH_2O_2	24·2	
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	31·6	7·4
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	47·4	2 × 7·9
Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	47·6	
Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O_2$	56·0	8·4
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	65·6	9·6
Benzol	C_6H_6	33·8	
Toluol	C_7H_8	41·8	7·5
Äthylbenzol	C_8H_{10}	48·8	7·5
Mesitylen	C_9H_{12}	56·8	8·0

Isomere Verbindungen

{Propylaldehyd C_3H_6O	32·6		{Propylacetat $C_5H_{10}O_2$	49·8
{Aceton C_3H_6O	32·6		{Isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2$	56·0
{Buttersäure $C_4H_8O_2$	47·4		{Allylalkohol C_3H_6O	38·1
{Isobuttersäure $C_4H_8O_2$	47·6		{Propylaldehyd C_3H_6O	32·6

Halogenverbindungen

{Propylchlorid C_3H_7Cl	31·6		Chlorbenzol C_6H_5Cl	38·4
{Propylbromid C_3H_7Br	32·3		Brombenzol C_6H_5Br	39·6
{Propyljodid C_3H_7J	34·3			

Aus den vorstehenden Beispielen geht hervor, dass die Molekularwärmen homologer Verbindungen nahezu konstante Unterschiede zeigen, die aber in verschiedenen Reihen verschiedene Werte haben. Isomere Verbindungen haben annähernd gleiche Molekularwärmen, wenn sie von ähnlicher Konstitution sind, anderenfalls sehr verschiedene. Analoge Halogenverbindungen ergeben ansteigende Zahlen in der Reihe Chloride, Bromide, Jodide. Im allgemeinen weichen die einzelnen Daten von diesen annähernden Regeln in dem Sinne ab, dass die Molekularwärmen mit steigendem Siedepunkte des Stoffes zu gross werden.

Angesichts des sehr grossen Einflusses der Konstitution auf die Molekularwärme ist eine Berechnung desselben aus den Bestandteilen aussichtslos. In der That zeigen die Zusammenstellungen von Reis für den Unterschied von einem Kohlenstoffatom Werte, die zwischen 0·6 und 7·8 schwanken, für den Unterschied von H_2 Werte zwischen 1·3 und 16·8. Um andererseits die Beobachtungen für die Erkenntnis der chemischen Konstitution zu verwerten, müssten vorher zwei Bedingungen erfüllt sein: die Beziehung der Molekularwärme auf unzweifelhaft vergleichbare Zustände,[1])

[1]) Am wahrscheinlichsten die Siedepunkte bei gleichen Bruchteilen des kritischen Druckes. Vgl. S. 306.

und eine beträchtliche systematische Erweiterung des Versuchsmaterials. Beides ist von der Zukunft zu erwarten.

8. **Versuche von M. P. de Heen.**[1]) Nach ähnlichen Methoden hat de Heen für eine Anzahl organischer Verbindungen die spezifische Wärme zwischen 10° bis 50° bestimmt. Seine Zahlen sind, umgerechnet auf Molekularwärmen:

	M.	J.		M.	J.
Methylalkohol	21·6	8·6	Methylbutyrat	49·8	8·9
Äthylalkohol	29·9	8·4	Äthylbutyrat	57·2	9·1
Propylalkohol	39·6	10·8	Butylbutyrat	71·9	9·4
Butylalkohol	47·0	11·1	Amylbutyrat	77·4	7·8
Amylalkohol	55·5	12·3	Methylvalerat	56·8	8·8
Caprylalkohol	76·8	12·1	Äthylvalerat	64·1	8·9
Isopropylalkohol	43·1	14·3	Propylvalerat	72·3	9·8
Äthylformiat	36·1	9·8	Butylvalerat	79·2	9·5
Propylformiat	45·6	10·9	Amylvalerat	86·9	10·0
Amylformiat	60·2	12·2	Propionsäure	36·9	10·6
Methylacetat	37·5	11·2	Methylbenzoat	56·3	13·1
Äthylacetat	43·7	10·1	Äthylbenzoat	63·8	13·3
Propylacetat	51·0	9·8	Butylbenzoat	77·1	12·2
Amylacetat	67·1	11·7	Amylbenzoat	84·3	12·3
Caprylacetat	88·8	12·6	Äthylenglycol	39·2	15·2
Methylpropionat	42·4	8·8	Äthyloxalat	69·4	21·3
Äthylpropionat	48·8	8·0	Propylchlorid	31·8	5·5
Propylpropionat	56·1	8·1	Butylchlorid	38·9	5·4
Amylpropionat	71·1	8·8	Äthylbromid	23·4	4·3
Äthyljodid	25·6	6·0	Propylbromid	31·4	5·0
Amyljodid	47·3	4·6	Amylbromid	46·4	5·6
Amylenchlorhydrat	42·6	1·7	Phosphorchlorür	28·7	19·1
Amylenbromhydrat	43·3	2·6	Arsenchlorür	31·9	22·3
Amylenjodhydrat	43·4	2·4	Siliciumchlorid	32·3	20·3
			Titanchlorid	36·1	24·1
			Zinnchlorid	38·2	26·2

Der Autor benutzt seine Zahlen, um aus ihnen die innere Arbeit zu berechnen, welche bei der Erwärmung geleistet wird. Indem er auf die Annahme von Clausius (S. 229) zurückkommt, dass die wahre spezifische Wärme, d. h. derjenige Teil der zugeführten Wärme, welcher nur zur Erhöhung der lebendigen Kraft der Atome dient, unabhängig von der Art der Atome bei allen gleich ist, berechnet er die „wahre Atomwärme“ aus der Wärmekapazität von 1 g Wasserstoff, 16 g Sauerstoff u. s. w. bei konstantem Drucke, welche sich rund gleich 2·4 ergiebt. Somit ist die

[1]) Essai de phys. comp. Bruxelles 1883.

wahre Molekularwärme einer Verbindung, welche n Atome in der Molekel enthält, gleich $2 \cdot 4$ n, und der Unterschied dieser Grösse gegen die beobachtete Molekularwärme M der Wärmeanteil, welcher zu innerer Arbeit J gebraucht worden ist, $J = M - 2 \cdot 4 n$.

Ich habe die von Heen berechneten Werte von J in obiger Tabelle beigefügt; sie erweisen sich als leidlich konstant innerhalb der homologen oder sonst analogen Gruppen, und der Autor stellt daher den Satz auf:

Die innere Arbeit ist bei analogen Verbindungen gleich gross.

Indessen darf der hypothetische Charakter dieser Rechnung nicht übersehen werden. Gegen die benutzte Berechnung der wahren Atomwärmen liegen ernste Bedenken (l. cit.) vor, und die enthaltenen Werte der inneren Arbeit stimmen gar nicht mit den sonstigen Eigenschaften der Verbindungen überein. Die kleinsten Werte für J zeigen die Chlor-, Brom- und Jodhydrate des Amylens, während man bei ihnen gerade die grössten zu erwarten hätte, da bekanntlich diese Verbindungen teilweise schon bei ihrem Siedepunkte, oder wenig darüber, in ihre Komponenten zerfallen. Die grössten Werte finden sich umgekehrt bei den gegen Wärme äusserst beständigen Chloriden der Phosphor- und Siliciumreihe.

9. **Spezifische Wärme von Flüssigkeitsgemengen.** Bei Gelegenheit ihrer früher (S. 359) erwähnten Versuche über die Abweichung der physikalischen Eigenschaften gemengter Flüssigkeiten von den berechneten Mittelwerten fanden Bussy und Buignet, dass die Wärmekapazität eines Gemenges zweier Flüssigkeiten die der Summe ihrer Bestandteile stets übertrifft. Die Versuche[1]) beziehen sich auf Gemenge von Alkohol mit Wasser, Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff, Blausäure mit Wasser, Äther mit Schwefelkohlenstoff und Chloroform; eine Ausnahme macht nur Chloroform mit Schwefelkohlenstoff, bei welchem die Wärmekapazität des Gemenges um eine Kleinigkeit geringer gefunden wurde, als die der Komponenten.

Diese Ergebnisse wurden teilweise bestätigt durch eine Untersuchung, welche J. H. Schüller[2]) unter Wüllners Leitung ausführte, und welche sich auf Gemenge von Alkohol mit Wasser, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, von Schwefelkohlenstoff mit Chloroform und Benzol und von Chloroform mit Benzol bezogen. Sämtliche Gemenge, welche Alkohol enthielten, zeigten wie bei den Versuchen von Bussy und Buignet eine grössere Wärmekapazität, als sich aus der ihrer Bestandteile berechnete. Dagegen fand sich bei den drei letztgenannten alkoholfreien Ge-

[1]) C. rend. 64, 330 u. 411. 1807. [2]) Pogg. Erg. 5, 116 u. 192. 1871.

mengen die Wärmekapazität von der Summe der den Bestandteilen zukommenden nicht merklich verschieden.

Ich gebe zur Veranschaulichung eine Tabelle über den Alkoholgehalt der Gemenge mit Wasser in Gewichtsprozenten, die beobachtete und die aus den Bestandteilen berechnete spezifische Wärme und das Verhältnis beider.

	Wasser mit Alkohol		
Gehalt an Alkohol	c beob.	c_1 ber.	Verhältnis $c : c_1$
14·9	1·039	0·942	1·103
20·0	1·046	0·923	1·133
22·6	1·044	0·913	1·143
28·6	1·035	0·890	1·164
35·2	1·008	0·864	1·167
44·4	0·961	0·829	1·160
49·5	0·916	0·810	1·131
49·9	0·910	0·806	1·128
54·1	0·883	0·791	1·116
54·5	0·879	0·789	1·114
58·2	0·859	0·775	1·108
73·9	0·777	0·717	1·077
83·0	0·717	0·682	1·052
100	0·612	0·612	—

Wässeriger Alkohol hat somit eine spezifische Wärme, die die des Wassers noch übersteigt, und hat daher von allen Flüssigkeiten die grösste bekannte spezifische Wärme. Das Verhältnis zwischen dem beobachteten und dem berechneten Werte erreicht ein Maximum bei etwa 35 Proz. Alkohol, während das Maximum der spezifischen Wärme bei etwa 20 Proz. eintritt.

Gleichzeitig, zum Teil auch früher, wurden Alkohol-Wassergemenge von Jamin und Amaury [1]) und von Dupré und Page [2]) mit gleichem Resultate, was die Hauptsache anbetrifft, untersucht. Die Abweichungen der von ihnen gefundenen numerischen Resultate unter einander interessieren uns nicht, da sich keinerlei allgemeinere Verwertung derselben ergeben hat. Ein Versuch, den Jamin und Amaury nach dieser Richtung machten, indem sie annahmen, dass die Vermehrung der spezifischen Wärme der Vermehrung der Dichte proportional sei, trifft zwar anähernd bei Alkohol-Wassergemengen zu, versagt aber bei einigen anderen Fällen, wie Wüllner [3]) gezeigt hat.

Bei Gemengen, welche keinen Alkohol enthalten, findet keine Änderung der spezifischen Wärme statt. Von den 3 Paaren, die Schüller

[1]) C. rend. 70, 1237. 1870. [2]) Pogg. Erg. 5, 221. 1871. aus Phil. trans. 1869. [3]) Pogg. 140, 478. 1870.

untersucht hat, gebe ich eine Tabelle über Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Proz. Schwefelkohlenstoff auf 100 Chloroform	c beob.	c_1 beob.	$c : c_1$
24·6	0·236	0·235	1·002
55·5	0·236	0·237	0·997
103·4	0·240	0·239	1·003
125·8	0·240	0·239	1·003
141·6	0·239	0·240	0·998
210·1	0·239	0·241	0·993
293·8	0·242	0·241	1·001

Die Abweichungen bleiben stets innerhalb der Beobachtungsfehler.

Diese Resultate sind später von Winkelmann[1]) bestätigt worden, der nach einer anderen Methode arbeitend, gleichfalls die Wärmekapazität alkoholischer Gemenge grösser als die ihrer Bestandteile und von Benzol-Schwefelkohlenstoff annähernd gleich derselben fand. Eine ganz geringe Verminderung fand sich angedeutet, da sie aber höchstens ein Prozent betrug, so konnte sie nicht mit Gewissheit von den Versuchsfehlern getrennt werden.

Neuerdings ist M. A. v. Reiss bei einer Untersuchung der spezifischen Wärmen von wässerigen Essigsäurelösungen[2]) zu einem weiteren Fall gelangt, in welchem der Satz von Jamin und Amaury zutrifft. Ich gebe aus seiner Arbeit nur die Vergleichstabelle der bei der Mischung von Essigsäure und Wasser auftretenden Kontraktionsverhältnisse (die Summe der Volume von Essigsäure und Wasser, dividiert durch das Volum der Essigsäurelösung), und der entsprechenden Verhältnisse zwischen den beobachteten und der aus den Bestandteilen berechneten spezifischen Wärme, von denen die erstere, wie fast immer bei Flüssigkeitsgemengen, die grössere ist.

Proz.	Kontraktion	$c : c_1$	Proz.	Kontraktion	$c : c_1$
93·2	1·015	0·989	56·0	1·032	1·040
87·8	1·022	0·989	53·0	1·032	1·036
85·0	1·024	1·007	50·0	1·031	1·025
82·0	1·027	1·027	47·0	1·030	1·024
77·6	1·030	1·034	38·0	1·026	1·021
70·3	1·032	1·031	28·1	1·021	1·022
67·0	1·033	1·021	19·3	1·016	1·022
64·5	1·033	1·016	10·8	1·009	1·017
62·0	1·033	1·032	5·4	1·005	1·011
59·0	1·033	1·034	2·7	1·002	1·007

Mit Ausnahme der Mischungen, welche über 82 Proz. Essigsäure enthalten, stimmen beide Reihen sehr gut überein: die vorkommenden Abweichungen überschreiten nicht die Versuchsfehler.

[1]) Pogg. 150, 592. 1873. [2]) Wied. 10, 291. 1880.

Ein ähnlicher, wenn auch nicht so ausgeprägter Parallelismus zeigt sich, wie weiter unten mitgeteilt werden wird, bei den Salzlösungen.

10. **Spezifische Wärme wässeriger Lösungen.** Eine besondere Stellung unter den Gemischen nehmen auch in bezug auf die spezifische Wärme die wässerigen Lösungen ein, teils wegen ihrer eigentümlichen Verhältnisse, besonders aber wegen der Bedeutung, die diese Konstanten für alle thermochemischen Untersuchungen haben.

Die Hauptsache lässt sich dahin ausdrücken, dass wässerige Lösungen, insbesondere solche von Salzen und ähnlichen Körpern, im allgemeinen eine geringere Wärmekapazität haben, als sich aus der ihrer Bestandteile berechnet. Die Thatsache war für Salpeterlösungen schon Lavoisier und Laplace bekannt. Später hat sie Person [1]) auf mehrere andere Salze, im ganzen 6, ausgedehnt. Erst 1869 stellte J. H. Schüller [2]) auf Wüllners Veranlassung die Untersuchung einer Reihe verschiedener Konzentrationen der Lösungen von Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium, Natriumsulfat, Jodnatrium, Natriumnitrat, Kaliumnitrat an. Das Zahlenmaterial lasse ich weg; an allgemeinen Resultaten ergab sich folgendes:

Die spezifische Wärme der Lösung ist meist kleiner als die aus den Bestandteilen berechnete; das Verhältnis beider ist bei Chlornatrium und Jodnatrium unabhängig von der Stärke der Lösung, bei den übrigen Salzen davon abhängig. Dabei erweist sich bei konzentrierten Lösungen von Natriumsulfat und -nitrat die berechnete spezifische Wärme für einen gewissen Gehalt gleich der beobachteten und übersteigt bei grösserem Gehalte sogar die letztere, so dass es Salzlösungen giebt, die wie Flüssigkeitsgemenge eine Steigerung der spezifischen Wärme über die aus den Bestandteilen berechnete zeigen.

Irgend eine Beziehung zu anderen Eigenschaften der Salze liess sich nicht entdecken.

Bald darauf veröffentlichten nahezu gleichzeitig J. Thomsen, L. Pfaundler und C. Marignac Untersuchungen über denselben Gegenstand. Ich beginne mit den kleineren Arbeiten der letztgenannten Autoren. Pfaundler [3]) hat die spezifischen und Molekularwärmen einiger Schwefelsäurehydrate bestimmt und gefunden, dass die Zunahme der letzteren zwischen H_2SO_4 und $H_2SO_4 + H_2O$ ziemlich genau der Wärmekapazität des aufgenommenen Wassers entspricht, während sie für $H_2SO_4 + 2H_2O$ (die Zunahme vom Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$ abgerechnet) nur etwa die Hälfte beträgt. Die Werte sind $H_2SO_4 = 34{\cdot}8$, $H_2SO_4 + H_2O = 51{\cdot}9$ (Diff. 17·1), $H_2SO_4 + 2H_2O = 60{\cdot}3$ (Diff. = 8·4).

[1]) Ann. chim. phys. (3) 33, 1851. [2]) Pogg. 136, 70. 1869.
[3]) Berl. Ber. 3, 798. 1870.



Marignac[1]) hat die Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure, Natriumsulfat, Natriumbisulfat, Chlornatrium und Zucker in Wasser, sowie die von Schwefel, Phosphor, Brom und Jod in Schwefelkohlenstoff untersucht. Für die erstgenannten Lösungen findet er, wie die früheren Autoren eine geringere Wärmekapazität, als sich aus den Bestandteilen berechnet, für Zuckerlösungen dagegen Zahlen, die darauf hindeuten, dass flüssiger Zucker ohne Veränderung der Wärmekapazität mit beliebigen Wassermengen vermischt werden kann. Man sieht dies am besten, wenn man die Molekularwärmen der Lösungen berechnet, d. h. die für die Gewichtseinheit gefundenen Wärmekapazitäten mit dem Molekulargewicht der als Hydrat geschriebenen Lösung multipliziert. Für eine Lösung von 342 g Zucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) in 450 g Wasser ($25H_2O$) ist die spezifische Wärme gleich 0·7558 gefunden worden; das Molekulargewicht der Lösung $C_{12}H_{22}O_{11} + 25H_2O$ ist $342 + 450 = 792$, und das Produkt desselben mit der spezifischen Wärme giebt 598·6. Subtrahiert man davon die Wärmekapazität von $25H_2O = 450$, so bleibt als Rest 148·6 für die Molekularwärme des gelösten Zuckers; dieselbe ergiebt sich gleich bei allen Lösungen bis zu $400H_2O$, nämlich 146, 147, 145, 147. Bei Salzlösungen nehmen dagegen diese Differenzen mit steigender Verdünnung ab, ja, sie wechseln häufig ihr Zeichen und werden negativ. Bei Gelegenheit der ausgedehnteren Forschungen Thomsens werden diese Verhältnisse genauer besprochen werden.

Von den Lösungen in Schwefelkohlenstoff zeigen die des Schwefels und Phosphors eine leichte Abnahme der nach Abzug der Wärmekapazität des Lösungsmittels verbleibenden Molekularwärme des gelösten Stoffes, während Brom und Jod keine solche zeigen und in gelöstem Zustande ihre Molekularwärme beibehalten.

Bei weitem die umfassendsten Bestimmungen hat J. Thomsen[2]) nach seiner oben mitgeteilten Methode ausgeführt. Ich gebe seine Resultate in der kürzesten und anschaulichsten Form wieder, indem ich nur die Differenzen mitteile, die nach Abzug der Molekularwärme des Wassers von derjenigen der Lösung verbleiben. Zur Erläuterung folgt zunächst eine ausführliche Tabelle über Schwefelsäure.

$SO_3 + n\,H_2O$

n	c	Molekular-gewicht	Molekular-wärme	Δ
5	0·545	80 + 90	92·7	+ 2·7
10	0·700	80 + 180	182·0	2·0
20	0·821	80 + 360	361·2	1·2

[1]) Ann. chim. phys. (4) 22, 385. 1871.
[2]) Pogg. 142, 337. 1871.

n	c	Molekular-gewicht	Molekular-wärme	Δ
50	0·918	80 + 900	900	± 0·0
100	0·956	80 + 1800	1797	— 3
200	0·977	80 + 3600	3595	— 5

Unter Δ findet sich die genannte Differenz. Wenn man mit Hülfe derselben die spezifische Wärme einer Lösung mit nH_2O berechnen will, so hat man sie zu der Wärmekapazität der n Moleküle Wasser, die numerisch gleich dem Molekulargewicht ist, zu addieren und die Summe durch die Summe der Molekulargewichte von Schwefelsäure und Wasser zu dividieren. Für $SO_3 + 10H_2O$ folgt z. B. die spezifische Wärme

$$\frac{360 + 2\cdot 0}{360 + 80} = 0\cdot 821.$$

Nachstehend folgen Thomsens Resultate.

Schwefelsäure $SO_3 + nH_2O$ (m = 80)

n =	5	10	20	50	100	200
Δ =	+ 2·7	2·0	1·2	0·0	— 3	— 5

Salpetersäure $HONO_2 + nH_2O$ (m = 63)

n =	10	20	50	100	200
Δ =	+ 6·6	— 0·9	— 4	— 6	— 3

Salzsäure $HCl + nH_2O$ (m = 36·5)

n =	10	20	50	100	200
Δ =	— 17·8	— 21·9	— 27	— 30	— 39

Weinsäure $C_4H_6O_6 + nH_2O$ (m = 150)

n =	10	25	50	100	200
Δ =	+ 66	63	57	56	56

Natron $NaOH + nH_2O$ (m = 40)

n =	7·5	15	30	50	100	200
Δ =	+ 13·2	2·2	— 7	— 15	— 19	— 22

Kali $KOH + nH_2O$ (m = 56)

n =	30	50	100	200
Δ =	— 18	— 24	— 30	— 35

Ammoniak $NH_4OH + nH_2O$ (m = 35)

n =	30	50	100
Δ =	+ 33	34	33

Chlornatrium $NaCl + nH_2O$ (m = 58·5)

n =	10	20	30	50	100	200
Δ =	+ 8·5	1·0	— 4	— 8	— 12	— 22

Chlorkalium $KCl + nH_2O$ (m = 74·6)

n =	15	30	50	100	200
Δ =	— 7·6	— 17·4	— 19	— 25	— 35

Chlorammonium $NH_4Cl + nH_2O$ (m = 53·5)

n =	7·5	10	25	50	100	200
Δ =	+ 8·3	1·6	— 6·4	— 7	— 9	— 12

Natriumnitrat $NaNO_3 + nH_2O$ (m = 85)

n =	10	25	50	100	200
Δ =	+ 23·8	11·7	4	— 9	— 7

Kaliumnitrat $KNO_3 + nH_2O$ (n = 101)

n =	25	50	100	200
Δ =	+ 8·4	2	— 9	— 25

Ammoniumnitrat $NH_4NO_3 + nH_2O$ (m = 80)

n =	5	20	50	100
Δ =	+ 28·7	18	10	8

Natriumcarbonat $Na_2CO_3 + nH_2O$ (m = 106)

n =	50	100	200
Δ =	+ 1	— 20	— 50

Natriumsulfat $Na_2SO_4 + nH_2O$ (m = 142)

n =	65	100	200
Δ =	0	— 13	— 26

Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4 + nH_2O$ (m = 132)

n =	30	50	100	200
Δ =	+ 11	— 1	— 15	— 21

Magnesiumsulfat $MgSO_4 + nH_2O$ (m = 120)

n =	20	50	100	200
Δ =	— 3	— 26	— 39	— 59

Natriumacetat $NaC_2H_3O_2 + nH_2O$ (m = 82)

n =	20	50	100	200
Δ =	+ 31	21	17	20

Die folgenden Salze sind nur in Lösungen mit 200 H_2O untersucht worden:

Formel	m	Δ	Formel	m	Δ
KBr	119	— 22	K_2SO_4	174	— 52
NH_4Br	98	— 20	$ZnSO_4$	161	— 38
NaJ	150	— 22	$FeSO_4$	152	— 32
KJ	100	— 22	$CuSO_4$	159	— 17
NH_4J	145	+ 6	$BaSO_4$ (?)	201	+ 2
$BaCl_2$	208	— 51	PbN_2O_6	331	+ 13
$CaCl_2$	111	— 49			

Wie man aus den mitgeteilten Werten von Δ sieht, haben die wässerigen Lösungen Molekularwärmen, welche sich meist nur wenig von der des in der Lösung enthaltenen Wassers entfernen. Für die praktischen Zwecke der Thermochemie folgt daraus, dass man bei der Berechnung der Wärmekapazität von Lösungen nur die ihres Wassergehaltes in Betracht zu ziehen braucht; die dabei begangenen Fehler betragen bei verdünnten Lösungen höchstens ein Prozent und sind häufig viel geringer. Die Werte von Δ zeigen alle einen übereinstimmenden Gang, indem sie mit steigender Wassermenge abnehmen. Einzelne Reihen bleiben dabei

positiv, wie Weinsäure, Ammoniumnitrat und Natriumacetat; die meisten gehen durch Null, indem sie bei geringeren Wassermengen positiv, bei grösseren negativ sind, und einige, wie Salzsäure, Kali, Chlorkalium, Magnesiumsulfat beginnen mit negativen Werten, doch ist unzweifelhaft, dass sie bei grösseren Konzentrationen gleichfalls positive Differenzen geben werden. Beim Ammoniak sind die Differenzen konstant, ähnlich wie Marignac sie beim Zucker fand.

Aus der Gesamtheit der Erscheinungen geht hervor, dass das Lösungswasser in den untersuchten Lösungen eine chemische Rolle spielt; denn die negativen Differenzen sind ein Beweis dafür, dass nicht alles Wasser mit der ihm zukommenden spezifischen Wärme in der Lösung vorhanden ist; gleichzeitig beweist das Wachstum der Differenzen beim Verdünnen nach der negativen Seite, dass der chemisch gebundene Anteil mit der Zunahme des Wassers in der Lösung auch seinerseits ansteigt. Die genauere Erörterung dieser Verhältnisse gehört der Affinitätslehre an und kann hier nicht erledigt werden.

Thomsen weist in seiner Abhandlung auf einen nahen Parallelismus zwischen der Molekularwärme und dem Molekularvolum der Lösung hin. Bildet man bei letzterem die entsprechenden Differenzen zwischen dem Volum der Lösung und dem des Wassers, so nehmen diese gleichfalls mit steigender Verdünnung ab. Daraus folgt, dass bei der Verdünnung der Lösungen mit Wasser stets Kontraktionen, wie Abnahme der Wärmekapazität eintreten. Beim Neutralisieren von Kali oder Natron mit einer Säure, z. B. Schwefelsäure, nehmen die Volume und die Wärmekapazitäten der entstehenden Salzlösungen gleichzeitig zu; bei Ammoniak nehmen sie beide ab. Die Differenzen sind:

	Kali	Natron	Ammoniak
Änderung der Molekularwärme	+ 25	+ 17	— 68
„ des Molekularvolums	+ 25	+ 26	— 27

Von weiteren Experimentaluntersuchungen ist eine von A. Winkelmann [1]) nur eben zu erwähnen, da sie anderweitige, hier nicht zu besprechende Zwecke hatte. Ferner besitzen wir von C. Marignac [2]) eine sehr ausgedehnte Arbeit, welche ausdrücklich zur Aufsuchung stöchiometrischer Beziehungen bei den spezifischen Wärmen wässeriger Salzlösungen ausgeführt wurde. Die Methode bestand darin, dass in einem Platinkölbchen von 50 cbcm Inhalt mit eingestecktem Thermometer eine passende Menge der Lösung auf 30° über der Temperatur des Laboratoriums erwärmt und alsdann in dem Kalorimeter, dessen Wasserinhalt 170 g betrug, abgekühlt

[1]) Pogg. 159, 1. 1873. [2]) Ann. chim. phys. (5) 8, 410. 1876.

wurde. Durch analoge Bestimmungen, bei welchen das Platinkölbchen annähernd soviel Wasser enthielt, dass dessen Kapazität der der Lösung gleich war, wurden alle Versuche direkt auf Wasser bezogen, und es konnte von allen Strahlungskorrektionen abgesehen werden. Die erhaltenen Werte sind sehr zuverlässig, sie stimmen mit den entsprechenden von Thomsen sehr nahe überein.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die von Marignac berechneten Molekularwärmen für die Lösungen mit 50, 100 und 200 Mol. Wasser; unter m stehen die Molekulargewichte der betreffenden Salze.

Chloride, Bromide, Jodide.

	m	50	100	200 H_2O
H_2Cl_2	72·9	855	1749	3544
K_2Cl_2	149·2	876	1765	3558
K_2Br_2	238·2	875	1762	3550
K_2J_2	332	881	1770	3563
Na_2Cl_2	117	893	1783	3577
Na_2Br_2	206	895	1778	3573
Na_2J_2	300	899	1785	3578
Am_2Cl_2	106·9	891	1789	3585
$CaCl_2$	110·9	860	1753	3544
$SrCl_2$	158·4	864	1753	3542
$BaCl_2$	208	865	1759	3551
$MgCl_2$	95·4	862	1750	3545
$MnCl_2$	125·9	873	1763	3549
$NiCl_2$	130	856	1740	3525
$CuCl_2$	134·2	894	1778	3571
$ZnCl_2$	136·3	916	1807	3583

Nitrate.

	m	50	100	200 H_2O
$H_2N_2O_6$	126	898	1786	3584
$K_2N_2O_6$	202·4	919	1808	3603
$Na_2N_2O_6$	170·2	932	1816	3610
$Am_2N_2O_6$	160	932	1821	3614
$Ag_2N_2O_6$	340	931	1817	3598
CaN_2O_6	164	900	1789	3580
SrN_2O_6	211·5	908	1791	3580
BaN_2O_6	261	—	—	3588
PbN_2O_6	331	923	1813	3606
MgN_2O_6	148·6	893	1782	3575
MnN_2O_6	179	898	1786	3580
NiN_2O_6	183	891	1772	3559
CuN_2O_6	187·2	898	1788	3588
ZnN_2O_6	189·4	897	1789	3585

Sulfate.

	m	50	100	200 H_2O
H_2SO_4	98	914	1812	3604
K_2SO_4	174·2	—	1781	3571

	m	50	100	200 H_2O
Na_2SO_4	142	915	1800	3591
Am_2SO_4	132	907	1802	3595
$MgSO_4$	120·5	887	1773	3553
$MnSO_4$	151	887	1780	3574
$NiSO_4$	155	883	1779	3571
$CuSO_4$	159·3	902	1792	3582
$ZnSO_4$	101·4	894	1786	3582
$BeSO_4$	105·3	906	1802	3595
$Al^2/_3SO_4$	114·3	917	1812	3611
		Chromate.		
H_2CrO_4	118·5	913	1807	3606
K_2CrO_4	194·8	887	1775	3570
Na_2CrO_4	162·6	909	1793	3579
Am_2CrO_4	152·5	923	1817	3613
		Carbonate.		
K_2CO_3	138·3	884	1775	3567
Na_2CO_3	106·1	913	1798	3593
		Phosphate und Verwandtes.		
NaH_2PO_4	120	925	1823	3610
NaH_2AsO_4	164	926	1819	3611
Na_2HPO_4	142	—	1815	3598
Na_2HAsO_4	186	928	1809	3596
$^1/_2Na_4P_2O_7$	133	—	1812	3608
$NaPO_3$	102	914	1811	3613
		Acetate.		
$H_2C_4H_6O_4$	120	976	1875	3673
K_2A_2 [1]	196·3	940	1831	3625
Na_2A_2	164	962	1852	3646
CaA_2	158	948	1839	3631
SrA_2	205·5	940	1830	3620
BaA_2	255	943	1831	3622
PbA_2	325	973	1872	3661
MgA_2	142·9	944	1840	3635
MnA_2	173	959	1849	3647
NiA_2	177	963	1852	3646
ZnA_2	183·4	990	1892	3681
		Oxalate.		
$H_2C_2O_4$	90	933	1824	3621
$K_2C_2O_4$	166·3	895	1786	3579

In die vorstehenden Tabellen sind nur die Bestimmungen aufgenommen, welche etwa zwischen 20° und 50° nach der oben beschriebenen Methode ausgeführt worden sind. Marignac hat noch andere gemacht, bei denen

[1] $A = C_2H_3O_2$.

im Kalorimeter die Salzlösung und im Platinkolben Wasser war; dieselben geben die spezifische Wärme nicht zwischen 20° und 50°, sondern etwa zwischen 20° und 25°; die Resultate unterscheiden sich aber so wenig von den anderen, dass man der Temperatur nur einen sehr geringfügigen Einfluss auf die spezifische Wärme der Salzlösungen zuschreiben kann; derselbe überschreitet nur in seltenen Fällen die 0·1 bis 0·2 Proz. betragenden Versuchsfehler.

Um nun zu den stöchiometrischen Beziehungen zu gelangen, hat Marignac das systematisch geordnete Schema (vgl. S. 542 u. ff.) angewendet und zugesehen, ob die Differenzen der Molekularwärmen konstante Reihen bildeten. Etwa die Hälfte der untersuchten Salze fügte sich in der That dem Schema, so dass die Molekularwärmen ihrer Lösungen sich als Summen zweier Bestandteile darstellen liessen, von denen einer nur von der Säure, der andere nur von der Basis abhängig war. Die andere Hälfte dagegen fügte sich dem Gesetze nicht, und zwar fanden die Abweichungen nach beiden Seiten statt und überschritten weitaus die möglichen Versuchsfehler. Folgende Substanzen zeigten die grössten Differenzen gegen die berechneten Werte:

Zu gross $ZnCl_2$, $CuCl_2$, KNO_3, H_2SO_4, $C_2H_4O_2$, $ZnC_4H_6O_4$, $NiC_4H_6O_4$, $H_2C_2O_4$, H_2CrO_4, Am_2CrO_4.

Zu klein HCl, HNO_3, CuN_2O_6, ZnN_2O_6, $KC_2H_3O_2$, $K_2C_2O_4$, $NiCl_2$, NiN_2O_6.

Die Unterschiede sind von gleicher Ordnung bei den Lösungen mit 50, 100 und 200 H_2O.

Wodurch diese Unterschiede hervorgerufen werden, hat der Autor nicht ergründen können. Der verschiedene Wassergehalt ist nicht die Ursache, denn Na_2SO_4, $NaCl$ und K_2SO_4, KCl folgen dem Gesetze, während ihr Wassergehalt sehr verschieden ist. Ebenso stimmen die Molekularwärmen der Lösungen von Kaliumchromat und -sulfat überein, und desgleichen die der freien Säuren, während die Verwandtschaft zum Wasser beim ersten Paar nahezu gleich, beim zweiten enorm verschieden ist.

Die von den früheren Autoren fast ausnahmelos gefundene Thatsache, dass die Molekularwärme der Lösung geringer ist, als die der Bestandteile, Wasser und festes Salz, bestätigt sich nicht in allen Fällen; namentlich unter den Acetaten finden sich Ausnahmen.

Schliesslich ergeben sich die Wärmekapazitäten gemengter Lösungen von der Summe der Wärmekapazitäten der einzelnen Lösungen nicht verschieden.

11. **Anhang. Wärmeleitung der Flüssigkeiten.** Die ganz erheblichen experimentellen Schwierigkeiten der Bestimmung der Konstanten

der Wärmeleitung in Flüssigkeiten hat bisher keine grosse Zahl von Untersuchungen auf diesem Gebiete ausführen lassen. Die ersten Versuche hierüber rühren von Guthrie[1]) her, haben jedoch zu keinem sicheren Ergebnisse geführt. Fernere Arbeiten von Lundquist[2]) und Winkelmann[3]) beziehen sich auf nur wenige Flüssigkeiten und gestatten daher nicht weitere Schlüsse; die zweitgenannte Arbeit ist zudem durch einen Fehler in der Anordnung des Apparates sehr zweifelhaft geworden. Reichliches Material bietet eine Abhandlung von Beetz.[4]) Indessen hat H. F. Weber[5]) gezeigt, dass die von Beetz benutzte Rechnungsweise einen prinzipiellen Fehler einschliesst, der die erhaltenen Zahlenwerte gänzlich entstellt. Somit sind auch alle allgemeinen Schlüsse, welche Beetz gezogen hat, hinfällig geworden.

Die zuverlässigsten Ergebnisse sind bisher von H. F. Weber[6]) mit Hülfe einer Methode gewonnen worden, die an die von demselben Autor für die Untersuchung der Diffusionsvorgänge (S. 516) benutzte erinnert. Zwei parallele, horizontalgestellte Kupferplatten enthielten die Flüssigkeit zwischen sich, ihre Entfernung betrug 2 bis 3 Millimeter. Das System wurde auf eine plane Eisfläche gesetzt und mit einer auf 0° abgekühlten Kappe überdeckt; alsdann nahm die untere Platte alsbald die Temperatur 0° an, während die obere ihre Wärme hauptsächlich durch Leitung der Flüssigkeit nach unten sandte. Die Temperatur der oberen Platte wurde durch ein Thermoelement gemessen.

Auf die Einzelheiten der Messungen und Rechnungen kann ich nicht eingehen. Das Resultat war bei 14 untersuchten Flüssigkeiten verschiedenster Art, wie Schwefelkohlenstoff, Benzin, Wasser, Salzlösungen, Alkohol, Äther, Chloroform, Citronenöl, Olivenöl, Glycerin, dass die Wärmeleitung fast ausschliesslich von der Wärmekapazität der Flüssigkeiten abhängt, in der Art, dass sie proportional ist der Wärmekapazität gleicher Volume.[7]) Dividiert man die Wärmeleitung durch diese Wärmekapazität, so erhält man Quotienten, welche nur zwischen den Grenzen 0·0769 und 0·0545 schwanken, während die Wärmeleitung selbst sich von 0·270 bis 1·000 ändert. Bei sehr zähen Flüssigkeiten, wie Glycerin, nimmt der Quotient etwas ab; für analoge Verbindungen erweist er sich nahezu konstant.

Stöchiometrische Beziehungen haben sich nicht ergeben.

---

[1]) Phil. Trans. 159, 637. 1869. [2]) Upsala Univ. arsskrift 1869. [3]) Pogg. 153, 481. 1874. [4]) Wied. 7, 435. 1879. [5]) Wied. 10, 481. 1880. [6]) Wied. 10, 103. 1880. [7]) Man findet dieselbe durch Multiplikation der spezifischen Wärme mit dem spezifischen Gewichte.



Viertes Buch.

Stöchiometrie fester Körper.

Erstes Kapitel.

Die allgemeinen Eigenschaften der festen Körper.

1. **Die Merkmale des festen Aggregatzustandes.** Der dritte Zustand, in welchem die Materie uns erscheint, zeichnet sich vor den beiden anderen dadurch aus, dass in ihm das Statthaben einer bestimmten Form sich zu der Behauptung eines bestimmten Raumes gesellt. Wir haben es hier mit neuen Kraftäusserungen zu thun, die wir als zwischen den kleinsten Teilen, den Molekeln, wirkend anzusehen haben und durch welche diese nicht nur in konstanter Entfernung, sondern auch in bestimmter Lage gegen einander gehalten werden. Wir schliessen dies daraus, dass bei jeder Formänderung, welche wir einem festen Körper zu erteilen suchen, nicht nur Reaktionskräfte sich geltend machen, die sich der beabsichtigten Bewegung widersetzen, sondern dass nach dem Aufhören der deformierenden Kraft der feste Körper seine frühere Form wieder annimmt, wenigstens, wenn jene eine gewisse Grenze nicht überschritten hat.

Wenn wir also im Sinne der Molekularhypothese die Molekeln der Flüssigkeiten als Gebilde auffassten, die, wenn sie nicht kugelförmig sind, doch infolge lebhafter rotierender Bewegungen wie Kugeln wirken, so werden wir die Molekeln der festen Körper mit bestimmten, von der Kugelgestalt abweichenden Formen ausgestattet uns denken müssen, deren Bewegungen nicht mehr rotierende, sondern um gewisse Gleichgewichtslagen oscillierende sind. Die lebendige Kraft solcher Bewegungen ist geringer, als die, welche dem Flüssigkeitszustande entspricht; im Einklange damit steht die allgemeine Thatsache, dass bei Erniedrigung der Temperatur, also Verminderung der Molekularbewegung, die Flüssigkeiten erstarren, und bei Erhöhung derselben die festen Körper schmelzen.

2. **Kompressionswiderstand und Elasticität.** [1]) Neben dem Widerstande, welchen die festen Körper gegen Gestaltsänderungen zeigen, der Starrheit, macht sich eine zweite Art Widerstand geltend, welche auch den Flüssigkeiten und Gasen eigen ist, die gegen Volumänderung. Man muss diese beiden Grössen genau unterscheiden, um so mehr, als durch einen Irrtum, den Navier und Poisson in die Elasticitätslehre eingeführt haben, scheinbar eine enge numerische Beziehung zwischen beiden besteht. Nach diesen Autoren soll nämlich bei einem in seiner Längsrichtung durch Zugkräfte angegriffenen Cylinder aus irgend welchem Materiale die verhältnismässige Verlängerung in der Zugrichtuug stets viermal grösser sein, als die verhältnismässige Verkürzung der Querdimensionen. Nun steht aber dies Verhältnis zu den beiden oben definierten Eigenschaften der starren Körper in der von aller Erfahrung unabhängigen Beziehung $\mu = \frac{3k - 2n}{2(3k + n)}$, wo μ das Verhältnis der Querkontraktion zur Längenausdehnung, k den Kompressionskoeffizienten und n den Koeffizienten der Starrheit bezeichnet; es müsste, wenn μ eine Konstante wäre, also k und n stets in gleichem Verhältnisse stehen, während doch die Erfahrung lehrt, dass bei annähernd gleicher Kompressibilität die elastischen Reaktionskräfte ganz enorme Verschiedenheiten aufweisen. In der That ist auch schon von Wertheim und später genauer von Kirchhoff das fragliche Verhältnis μ auf experimentellem Wege viel grösser, von 0·294 bis 0·387, gefunden worden.

Für unseren Zweck gewähren die Untersuchungen über die Elasticität der festen Körper zunächst keine Ausbeute. Dieselbe ist in hohem Grade von der mechanischen Bearbeitung des untersuchten Materials abhängig, und ändert sich z. B. bei den verschiedenen Arten des Eisens wie 1 zu 3 (Gusseisen und Gussstahl), so dass von vornherein auf die Aufstellung stöchiometrischer Beziehungen verzichtet werden muss. Dies gilt indessen nur für solche Körper, bei denen die Art der Behandlung überhaupt in Frage kommt, wie z. B. die Metalle. Eine grosse Zahl fester Körper ist von solchen Umständen unabhängig, indem dieselben ihre Form unabhängig von äusserer Einwirkung annehmen. Es sind das die krystallissierten Körper, die wegen ihrer ausgezeichneten Eigentümlichkeiten in einem besonderen Kapitel behandelt werden sollen.

Was die Kompressibilität der festen Körper anlangt, so hat sie sich bisher für den messenden Versuch als nahezu unzugänglich erwiesen, und unsere Kenntnis dieser Eigenschaften befindet sich in den allerersten Anfangsstadien. Es ist schon in dem Kapitel über die Kompressibilität

[1]) Thomson und Tait, Theoret. Physik 2, 208. Braunschweig 1874.

der Flüssigkeiten darauf hingewiesen worden, wie hinderlich dieser Umstand auch für die Erforschung der letzteren sich erwiesen hat.

Alle Formänderungen bei festen Körpern bringen es mit sich, dass die Rückkehr in den früheren Zustand keine vollkommene ist, oder vielleicht genauer, dass sie mit abnehmender Geschwindigkeit erfolgt, so dass ein merklicher Bruchteil der Deformation Stunden, ja Tage nach erfolgter Freilassung andauert. Die Erscheinung ist von W. Weber zuerst untersucht und elastische Nachwirkung genannt worden. Sie wird vielleicht in Zukunft von Bedeutung für die Molekulartheorie der festen Körper werden.

Wird die Elasticität über ein gewisses Mass hinaus beansprucht, so treten dauernde grosse Formänderungen auf, die nicht mehr rückgängig gemacht werden können. Man nennt dieses Maass die Elasticitätsgrenze.

3. **Festigkeit und Härte.** Wird ein fester Körper weit über seine Elasticitätsgrenze hinaus beansprucht, so verliert er den Zusammenhang seiner Teile. Je nachdem ein Zug oder ein Druck wirkt, kommen zwei verschiedene Festigkeitswerte in Betracht, der Zugmodul und der Druckmodul, welche neben dem Elasticitätsmodul die Festigkeitskoeffizienten darstellen. Sowohl der Widerstand gegen Zerreissen, wie der gegen Zerdrücken wird gewöhnlich dem Querschnitt proportional gesetzt; die beiden Moduln sind die (meist in Kilogrammgewicht ausgedrückten) Kräfte, welche einen Körper vom Querschnitte Eins zerbrechen. Den Zugmodul hat man früher wohl auch die absolute und den Druckmodul die rückwirkende Festigkeit genannt.

Messende Versuche über die Festigkeitskoeffizienten sind zu technischen Zwecken vielfach angestellt worden; ich verzichte auf deren Wiedergabe, da die Werte in höchstem Masse von der Bearbeitung des Materials abhängig sind. Einige Relationen der Festigkeitsmoduln zu anderen Eigenschaften, welche von einzelnen Autoren vermutet worden sind, werden weiter unten erwähnt werden.

Ausser den genannten Arten der Festigkeit spielen noch die Scheerfestigkeit, Drillfestigkeit und andere eine Rolle in der Technik, ihre Moduln sind indessen zum Teil von den genannten abhängig und stellen keine neue Eigenschaft der Substanz dar.

Eine besondere Art des Widerstandes gegen Zerteilung ist die Härte, der Widerstand gegen die Entfernung kleiner Teilchen aus dem Verbande des festen Körpers. Dieselbe wird in der Mineralogie vielfach zur Charakteristik der verschiedenen Stoffe angewendet und soll ihre genauere Erörterung in dem Kapitel von den Eigenschaften der Krystalle finden.

Im Anschluss hieran mag bemerkt werden, dass für die Härte metallischer Elemente oder ihren Widerstand gegen das Eindringen anderer Körper eine sehr einfache Relation von Bottone [1]) aufgestellt worden ist, deren Genauigkeit aber wohl nicht unzweifelhaft erscheint. Nach Bottone ist nämlich die Zeit, welche ein gleichförmig rotierender Stahlpunze gebraucht, um bis zu gleicher Tiefe in die verschiedenen Metalle einzudringen, proportional dem spezifischen Gewichte, dividiert durch das Atomgewicht, also einfacher gesagt, umgekehrt proportional dem Atomvolum. Folgende Tabelle zeigt die vom Autor gefundenen Zahlen:

	Spez. Gew.	Atomgew.	Härte ber.	beobachtet
Mangan	8·01	55·0	0·1457	0·1456
Kobalt	8·5	58·8	0·1446	0·1450
Nickel	8·28	58·8	0·1408	0·1410
Eisen	7·7	56·0	0·1375	0·1375
Kupfer	8·66	63·4	0·1364	0·1360
Palladium	11·8	106·6	0·1107	0·1200
Platin	21·5	197·4	0·1090	0·1107
Zink	7·0	65·2	0·1077	0·1077
Indium	7·28	74·0	0·0983	0·0984
Gold	19·3	197·0	0·0980	0·0979
Silber	10·4	108·0	0·0963	0·0990
Aluminium	2·25	27·4	0·0821	0·0821
Cadmium	8·6	112·0	0·0768	0·0760
Magnesium	1·74	24·0	0·0726	0·0726
Zinn	7·2	118·0	0·0619	0·0651
Thallium	11·86	204·2	0·0574	0·0565
Blei	11·38	207·0	0·0550	0·0570
Natrium	0·93	23·3	0·0401	0·0400
Calcium	1·58	40·0	0·0394	0·0405
Kalium	0·86	39·1	0·0221	0·0230
Diamant(?)	3·5	12·0	0·2917	0·3010

Indessen macht schon L. Meyer [2]) die Bemerkung, dass die Tabelle mancherlei sehr gegründeten Zweifel erweckt. Auch ist gerade die Härte so sehr von der Bearbeitung des Metalls abhängig, dass auf ein einfaches Gesetz hier schwerlich zu rechnen ist.

Von H. Fritz [3]) sind gleichfalls mehrere Relationen aufgestellt worden, welche zunächst in empirischer Weise die absolute Festigkeit mit der Elasticität, Wärmeausdehnung etc. verbinden. Nennt man Δ die Dichte, k den Zugmodul pro mm² in Kilogrammen, ε den Elasticitätskoeffizien-

[1]) Pogg. 150, 644. 1873 aus Sill. 1873, 457. [2]) Mod. Theorien d. Chemie 314. Breslau 1876 (dritte Aufl.). [3]) Vierteljahrsschr. d. Züricher naturf. Ges. 16, 165. 1871 und ib. 26, 149. 1881.

ten, α den Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0° und 100°, so gilt annähernd $k = 100\varDelta\left(\frac{\alpha}{\varepsilon}\right)^2$. Der Vergleich zwischen Beobachtung und Rechnung kann nur obenhin geführt werden, da, wie schon erwähnt, Elasticität und Festigkeit grosse Schwankungen zeigen; er giebt neben günstigen Fällen auch einige entschiedene Ausnahmen.

Fernere Beziehungen fand Fritz für die Schmelztemperatur t und spezifische Wärme s, indem er $k = \frac{(t - 100)s}{3}$ setzt. Auch hier sind Ausnahmen vorhanden. Schliesslich wird die Formel $k = 120\frac{\varDelta}{A}$ gegeben[1]) (A ist das Atomgewicht), welche in enger Beziehung mit der oben von Bottone aufgestellten Regel steht.

Alle diese Beziehungen gelten, wie erwähnt, nur ungefähr. Zink und Zinn aber bilden unzweifelhafte Ausnahmen.

4. **Dichte oder spezifisches Gewicht.** Die Definition des spezifischen Gewichtes eines festen Körpers ist dieselbe, welche für die Flüssigkeiten gilt: das Verhältnis der Gewichte gleicher Raumteile des fraglichen Körpers und reinen Wassers im Zustande grösster Dichtigkeit, bei + 4° 0 C.

Die experimentelle Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper lässt sich nicht so genau ausführen, wie die der Flüssigkeiten, weil die Ermittelung des eingenommenen Raumes Schwierigkeiten macht. Man löst die Aufgabe gewöhnlich, indem man durch den festen Körper eine Flüssigkeit verdrängt und das Volum des verdrängten Anteils oder sein Gewicht bestimmt.

Methoden der ersten Art sind vielfach angegeben worden. Schiff benutzt einen in Zehntel-Kbcm. geteilten Cylinder, der mit irgend einer zweckentsprechenden Flüssigkeit zum Teil gefüllt ist, und wirft in denselben eine gewogene Menge des Körpers. Nachdem etwaige Luftblasen durch Umrühren entfernt sind, liest man den neuen Stand der Flüssigkeit ab und hat in der Differenz der beiden Stände vor und nach Einbringung des festen Körpers sein Volum; das Gewicht ist besonders zu bestimmen und der Quotient beider ist das spezifische Gewicht.

Mohr legt auf ein Glas mit Wasser einen kleinen Träger, an dem eine nach unten gerichtete geschwärzte Spitze befestigt ist, und reguliert den Wasserstand so, dass die Spitze eben den Wasserspiegel berührt.

---

[1]) Nach der Erläuterung im Texte; die Formel $K = \left(120\frac{\varDelta}{A}\right)^3$ scheint ein Druckfehler zu sein.

Dann wird mittelst einer Pipette mehr Wasser aus dem Glase entfernt, als dem Volum des hineinzubringenden Körpers entspricht, derselbe wird in das Wasser gethan und alsdann aus der Pipette wieder soviel Wasser zufliessen gelassen, bis die Spitze den Wasserspiegel berührt, was mit grosser Genauigkeit sich ausführen lässt. Das in der Pipette zurückgebliebene Wasser entspricht dann dem Volum des eingetauchten Körpers und wird abgelesen. Das Gewicht wird durch einen besonderen Versuch ermittelt.

Für genaue Versuche ist am gebräuchlichsten die Wägung im Fläschchen. Man bestimmt das Gewicht des Körpers a einerseits, andererseits das eines mit Wasser oder einer anderen zweckentsprechenden Flüssigkeit gefüllten, einigermassen weithalsigen und mit einem sehr gut eingeschliffenen Stopfen verschlossenen Gläschens b, bringt darauf den Körper in das Gläschen, setzt den Stopfen wieder auf und wägt von neuem. Das letzte Gewicht c ist gleich dem des mit Wasser gefüllten Gläschens plus dem des Körpers minus dem des verdrängten Wassers, man hat also das Gewicht des verdrängten Wassers gleich $a + b - c$ und das spezifische Gewicht

$$s = \frac{a}{a + b - c}.$$

Neben dieser Methode ist eine andere, gleiche Genauigkeit gewährende, vielfach im Gebrauch, die auf dem Archimedischen Prinzip beruht. Man bestimmt zunächst das Gewicht des Körpers a, bringt darauf an der Wage ein kleines Gefäss an, welches an einem möglichst feinen Draht hängend in destilliertes Wasser taucht, und stellt das Gleichgewicht her. Alsdann wird der Körper in das Gefäss gebracht und die Gewichtszunahme b des letzteren bestimmt. Diese besteht ersichtlicher Weise aus dem Gewicht des Körpers minus dem des verdrängten Wassers, und man erfährt letzteres, welches dem Volum numerisch gleich ist, durch Subtraktion des zweiten Gewichts vom ersten. Das spezifische Gewicht ist alsdann

$$s = \frac{a}{a - b}.$$

Die nach den vorstehenden Methoden gefundenen Ergebnisse müssen alle in bezug auf den Gewichtsverlust in der Luft, sowie in bezug auf die von der Temperatur abhängige Dichte des Wassers korrigiert werden, wozu die Tabellen S. 257 und 260 benutzt werden können. In vielen Fällen kann der feste Körper nicht im Wasser gewogen werden, weil er von demselben angegriffen wird; man muss dann andere Flüssigkeiten nehmen, wie Alkohol, Benzol, Oliven- oder Terpentinöl u. s. w. Die nach

obigen Formeln berechneten spezifischen Gewichte sind dann durch Multiplikation mit dem spezifischen Gewicht der Flüssigkeit, in welcher die Wägung stattfand, auf Wasser zu reduzieren.

Die wesentlichen Fehlerquellen dieser Methoden liegen darin, dass kleine Luftbläschen, die dem Körper anhaften und nur schwer zu entfernen sind, die Zahlen zu klein werden lassen; denselben Einfluss haben die sehr häufigen inneren Hohlräume. Ein Fehler im entgegengesetzten Sinne kann durch allzufeine Zerteilung des festen Körpers hervorgerufen werden, worüber im Kapitel von der Adsorption nachzulesen ist.

5. **Volumenometer.** Eine dritte Reihe von Methoden beruht auf der Anwendung des Boyleschen Gesetzes des Gasdruckes. Man schliesst einen bestimmten Luftraum A durch Quecksilber ab, bestimmt den Druck p_1, unter dem die Luft in demselben steht, und bringt dann durch Druckänderung die eingeschlossene Luft auf einen anderen Raum B; dann verhalten sich die Drucke umgekehrt wie die Räume. Ist der zweite Druck p_2, so hat man zunächst

$$\frac{A}{B} = \frac{p_2}{p_1}.$$

Wird jetzt in den ursprünglichen Raum ein Körper von dem bekannten Volum v gebracht, und wiederholt man den Versuch, so erhält man denselben Anfangsdruck p_1, aber einen anderen Druck am Schlusse p'_2 und es ist

$$\frac{A - v}{B - v} = \frac{p'_2}{p_1}.$$

woraus

$$A = v \cdot \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{p_1 - p'_2}{p_2 - p'_2} \text{ und } B = v \cdot \frac{p_1 - p'_2}{p_2 - p'_2}$$

gefunden wird. Legen wir nun den zu untersuchenden Körper von unbekanntem Volum x hinein, so haben wir wieder

$$\frac{A - x}{B - x} = \frac{\pi_2}{\pi_1},$$

wo π_1 und π_2 die entsprechenden Drucke sind. Daraus folgt

$$x = \frac{A\pi_1 - B\pi_2}{\pi_1 - \pi_2}.$$

Die Genauigkeit des Instrumentes wächst in dem Masse, wie der Unterschied zwischen A und B, ausserdem wird die einzelne Bestimmung um so schärfer, je vollständiger der zu untersuchende Körper den Raum ausfüllt.

Das erste Instrument dieser Art ist von Say angegeben worden; später ist das Prinzip von Regnault, Kopp, Rüdorff, Paalzow u. a. mannigfach

variiert worden. Im allgemeinen sind die Bestimmungen mit solchen „Volumenometern“ weniger genau, als solche nach den Wägungsmethoden, sie haben dagegen den Vorteil, dass sie keine Benetzung des zu untersuchenden Körpers erfordern. Erhebliche Fehler können entstehen, wenn die Körper bei den stattfindenden Druckänderungen Dämpfe aussenden, wie dies z. B. bei krystallwasserhaltigen Salzen der Fall ist.

6. **Wärmeausdehnung fester Körper.** Bei festen Körpern unterscheidet man die lineare und die kubische Ausdehnung; erstere bezieht sich auf Änderungen der linearen Dimensionen, letztere auf die des Volumens. Beide stehen in einem einfachen algebraischen Zusammenhange. Da nämlich die hier zu betrachtenden Körper bei Temperaturänderungen sich so ausdehnen, dass die neue Form der alten geometrisch ähnlich ist, so verhalten sich die Volume, wie die dritten Potenzen der Lineardimensionen. Ist β die Verlängerung, welche die Strecke Eins durch einen Grad Temperaturerhöhung erfährt, oder der lineare Ausdehnungskoeffizient, so ist für die Temperaturänderung t die Länge 1 auf $1 + \beta t$ und das Volum 1 auf $(1 + \beta t)^3 = 1 + 3\beta t + 3\beta^2 t^2 + \beta^3 t^3$ gewachsen. Nun ist β eine sehr kleine Grösse, 0·000 01 bis 0·000 03, deren höhere Potenzen so geringe Werte annehmen, dass sie praktisch nie in Betracht kommen und man $(1 + \beta t)^3 = 1 + 3\beta t$ setzen kann. Der kubische Ausdehnungskoeffizient hat somit den dreifachen Wert des linearen.

Um die Grösse der Ausdehnung zu bestimmen, giebt es mehrere Methoden. Eine der ältesten ist, die Längenausdehnung eines Stabes aus dem fraglichen Material mit Hülfe eines Komparators mit mikroskopischer Ablesung direkt zu bestimmen. Auch ersetzt man wohl das Mikroskop durch andere empfindliche Messvorrichtungen, Fühlhebel mit starker Übersetzung, Drehspiegel, die man mit Fernrohr und Skala abliest u. dergl. Man erhält hierdurch die Längenausdehnung.

Eine spezielle Form hat Fizeau [1]) der Methode, die Längenausdehnung zu messen, gegeben. Er benutzt die Bewegung der Interferenzstreifen, welche durch Spiegelung von homogenem Licht an zwei nahezu parallelen Flächen auftreten, als Mass für die Verschiebung jener Flächen gegen einander. Das Verfahren entstand aus Untersuchungen, welche der Autor über den Einfluss der Wärme auf den Brechungskoeffizienten begonnen hatte und für welche er sehr genaue Daten über die Ausdehnung nötig hatte. Fizeau verfuhr folgendermassen. Durch eine starke Scheibe von Platin mit polierten Flächen gingen drei Schrauben, welche beiderseits hervorragten. Auf die Platinscheibe kam der zu untersuchende Körper in Form

[1]) C. rend. 58, 923. 1864; ib. 62, 1101 und 1133. 1866.



einer einige Millimeter dicken nahezu planparallelen Platte zu liegen. Die Schrauben wurden dann so eingestellt, dass eine auf ihren Köpfen ruhende Spiegelplatte sich der oberen Fläche des Körpers bis auf einen Bruchteil eines Millimeters näherte; alsdann wurde das Ganze in ein regulierbares Luftbad gestellt und mit Natriumlicht beleuchtet. Das Licht, welches von der Unterfläche der Glasplatte reflektiert wurde, interferierte mit dem, welches von der Oberfläche des Körpers kam, und erzeugte ein System von hellen und dunklen Linien, welches sich sofort verschob, wenn die Entfernung beider Flächen sich änderte. Dies muss nun im allgemeinen bei der Erwärmung geschehen, denn einerseits verlängern sich die Schrauben und heben die Glasplatte, andererseits dehnt sich der Körper aus und seine Oberfläche bewegt sich zur Glasplatte hin. Der Zwischenraum beider wird grösser oder kleiner, je nachdem sich das Platin schwächer oder stärker ausdehnt, als der Körper, entsprechend dem Unterschiede der Ausdehnungen des Körpers und des Platins.

Wenn nun die Entfernung beider Flächen sich um die halbe Länge einer Lichtwelle ändert, so verschieben sich die Interferenzstreifen um eine Breite. Die Wellenlänge des Natriumlichtes beträgt 0·000 589 mm; da sich $^1/_{20}$ Streifenbreite noch schätzen lässt, so werden die Änderungen bis auf etwa 0·000 01 mm sicher bestimmt. Hat man ein Stück von 1 cm Dicke, dessen Ausdehnungskoeffizient etwa den mittleren Wert von 0·000 01 hat, so würde jeder Grad Temperaturänderung eine Verschiebung von einer halben Streifenbreite bewirken. Die Genauigkeit der Beobachtung hängt also sehr davon ab, dass man ein hinreichend grosses Temperaturintervall anwendet.

Man erhält durch die Beobachtung der Streifenverschiebung, wie erwähnt, den Unterschied der Ausdehnung des Körpers und Platins; letztere ist eine Konstante, welche in jede Bestimmung eingeht. Sie lässt sich leicht finden, indem man den Körper ganz weglässt und die Interferenzen zwischen der polierten Fläche der Platinscheibe und der Glasplatte stattfinden lässt.

Eine dritte Methode beruht endlich auf der Bestimmung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten und ist von Dulong und Petit angegeben worden. Sie wird ausgeführt, indem man den Körper in ein passendes Glasgefäss bringt und den übrigen Raum mit einer Flüssigkeit, am besten Quecksilber, ausfüllt. Die Volumänderungen beim Erwärmen werden entweder an einer mit dem Gefäss verbundenen geteilten Kapillarröhre abgelesen oder durch das Gewicht des aus einer Spitze ausgeflossenen Quecksilbers bestimmt. Die Methode ist vielen Fehlerquellen unterworfen, da sie eine genaue Kenntnis der Ausdehnung sowohl des Glases wie der

Flüssigkeit voraussetzt und das Resultat in Form einer Differenz giebt, auf welche sich alle Fehler häufen.

Die Ergebnisse der nach diesen Methoden angestellten Versuche sind in stöchiometrischer Beziehung äusserst geringfügig. Im allgemeinen hat sich ergeben, dass die Ausdehnung der festen Körper annähernd der Temperatur proportional erfolgt, doch lässt sich bei etwas genaueren Bestimmungen eine Zunahme des Ausdehnungskoeffizienten mit steigender Temperatur nicht verkennen. Dies fanden sowohl Dulong und Petit[1]) wie Fizeau (s. o.)

Für einzelne Stoffe fand Fizeau eigentümliche Verhältnisse. So waren die Ausdehnungskoeffizienten von Diamant und krystallisiertem Kupferoxydul von Chessy[2]) sehr klein und nahmen mit sinkender Temperatur schnell ab, so dass Fizeau aus dem Gang der Veränderung schloss, dass beide Körper unter 0° das Zeichen des Koeffizienten ändern und bei abnehmender Temperatur sich, ähnlich wie das Wasser, wieder ausdehnen. Die Temperatur bestimmte er für Kupferoxydul zu + 4° 1, für Diamant erst zu — 38° 8, später[3]) zu — 42° 3. Indessen muss hervorgehoben werden, dass weder der eine noch der andere Punkt wirklich beobachtet ist. Die Messungen gingen nicht unter 10° hinunter, und die genannten Werte sind durch Extrapolation gefunden worden. Die Konstatierung eines Dichtemaximums bei einem Stoff, für welchen molekulare Änderungen so sicher ausgeschlossen sind, wie beim Diamant, ist von genügendem wissenschaftlichen Interesse, um die Ausdehnung der Versuche auf niedere Temperaturen sehr wünschenswert zu machen.

Das Jodsilber[4]) zeigt umgekehrt bei allen Versuchstemperaturen einen negativen Ausdehnungskoeffizienten, welcher zwischen — 10° und + 70° mit steigender Temperatur grösser wird, so dass die Zusammenziehung durch Erwärmung immerfort steigt. Bei einer Temperatur von — 60° würde der Ausdehnungskoeffizient Null werden. Auch hier liegt keine direkte Beobachtung dieses Punktes vor.

7. **Zahlenwerte der Ausdehnungskoeffizienten.** Zu technischen, und späterhin auch zu wissenschaftlichen Zwecken sind vielfach Ausdehnungskoeffizienten bestimmt worden. Ich begnüge mich mit der Angabe der Autoren, sowie der Quellen. Wir besitzen Daten von Lavoisier und Laplace, die in ihren hinterlassenen Papieren aufgefunden wurden; bei der Veröffentlichung derselben stellten Gay-Lussac und Arago die von

---

[1]) Ann. ch. ph. 2, 240. 1816. [2]) C. rend. 60, 1161. 1865. [3]) C. rend. 62, 1133. 1866. [4]) C. rend. 64, 314 und 771. 1867.

einigen englischen Beobachtern erhaltenen Werte zusammen,[1]) so die Zahlen von Smeaton, von Roy und von Troughton.

Von späteren Beobachtern sind zu nennen Dulong und Petit,[2]) Kopp,[3]) Matthiessen[4]) und vor allem Fizeau,[5]) der nach seiner oben geschilderten Methode sehr zahlreiche Untersuchungen gemacht hat.

Für den späteren Gebrauch sei hier eine Tabelle eingeschaltet, welche ich Landolt und Börnstein[6]) auszugsweise entnehme. Die Werte sind mittlere, lineare Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0° und 100°, oder wahre bei 50°; bei krystallisierten Stoffen ist der mittlere Koeffizient (1/3 des Volumkoeffizienten) gegeben.

Aluminium	0·000 0234	Natrium (0—50)	0·000 0711
Antimon	0·000 0116	Nickel	0·000 0129
Arsen	0·000 0060	Osmium	0·000 0066
Blei	0·000 0280	Palladium	0·000 0119
Cadmium	0·000 0310	Platin	0·000 0091
Eisen	0·000 0123	Rhodium	0·000 0085
Gold	0·000 0145	Ruthenium	0·000 0099
Indium	0·000 0459	Selen	0·000 3792
Iridium	0·000 0070	Silber	0·000 0194
Kalium (0—50)	0·000 0842	Silicium	0·000 0076
Kobalt	0·000 0124	Tellur	0·000 0173
Kohle, Diamant	0·000 0013	Thallium	0·000 0302
Kohle, Graphit	0·000 0080	Wismuth	0·000 0137
Kupfer	0·000 0070	Zink	0·000 0291
Magnesium	0·000 0276	Zinn	0·000 0227

Die meisten Zahlen sind von Fizeau bestimmt. Es darf nicht verschwiegen werden, dass die Werte anderer, z. Tl. neuerer Autoren zuweilen wesentlich von denselben abweichen.

Zweites Kapitel. Volume fester Körper.

1. **Älteste Versuche.** Noch weit unvollständiger als die Volumverhältnisse der Flüssigkeiten hat man die der starren Körper allgemeinen Gesetzen unterzuordnen gewusst, obwohl dahin zielende Versuche häufig unternommen und durchgeführt wurden. Zwar hat es nicht an vermuteten und erwiesenen Gesetzmässigkeiten gefehlt, eine durchgreifende

[1]) Ann. chim. phys. 1, 101. 1830; auch Gilb. 58, 281. 1818. [2]) Ann. ch. ph. 7, 113. 1817. [3]) Pogg. 86, 156. 1852. [4]) Pogg. 130, 50. 1867. [5]) C. r. 62, 1101. 1133; ib. 64, 314; ib. 66, 1005. 1072; ib. 68, 1125. 1866—1869.

[6]) Phys. chem. Tabellen 70. Berlin 1883.



Regel, die eine von Willkür freie Vorausberechnung der Atomvolume starrer Körper ermöglicht, ist bisher nicht gefunden worden.

Die ersten Versuche zur Auffindung der fraglichen Gesetzmässigkeiten datieren vom Jahre 1821, wo von „M. A. Le Royer, Pharmacien et J.-A. Dumas, son Elève“ eine Arbeit erschien,[1] als deren Ergebnis ein dem von Gay-Lussac für die Volume der Gase analoges Gesetz aufgestellt wurde,[2] dass nämlich die Atomvolume der starren Körper unter einander in einfachen Verhältnissen stehen. Ich gebe als historisches Dokument ihre Tabelle hier wieder, aus welcher das fragliche Gesetz erkannt werden soll.

Substanz	Atomgewicht	Dichte, bez. auf 0° u. den leeren Raum	Atom-volum	Ver-hältnis	Atomvolum berechnet
Eis	112·4354	0·950	117	1	116
Kiesel	596·42	2·650	225	2	232
Borsäure	269·65	1·830	220	2	232
Arsenige Säure	1240·77	3·698	335	3	348
Kupferoxydul	891·39	5·749	155	1¹/₃	155
Wismuthoxyd	1973·80	8·449	233	2	232
Bleioxyd	2789·00	8·010	347	3	348
Quecksilberoxyd	2731·60	11·290	240	2	232
Kalk	721·06	3·080	231	2	232
Kohlensaurer Kalk	1262·72	2·717	464	4	464
Starre Kohlensäure im kohlensauren Kalk	—	—	116	1	116
Schwefels. Kalk, wasserfrei	1714·38	2·960	579	5	580
Feste Schwefelsäure im schwefels. Kalk	—	—	174	1¹/₂	174
Gyps	2164·12	2·322	932	8	928
Thonerde	642·32	4·200	152	1¹/₃	154
Nephelin	1238·75	3·270	378	3¹/₃	386
Wasser im Gyps	—	—	88	³/₄	88

Eine weitere Tabelle von Atomvolumen der starren Elemente reproduziere ich hier nicht; sie hat zum Zweck, zu beweisen, dass diese eine arithmetische Reihe bilden, die aus Multiplen von 7·25 oder dem 16. Teile der oben angenommenen Einheit des Atomvolumens, 116, besteht. Da die Autoren sich Abweichungen der beobachteten und berechneten Zahlen gestatten, deren Betrag mehr als die Hälfte des Increments der Reihe beträgt, so ist die behauptete Regel durchaus nicht bewiesen. Ich hebe diesen Umstand hier hervor, weil derselbe Fehler bei einer ganzen Reihe späterer Autoren unter ähnlichen Umständen wiederkehrt.

---

[1] Journ. de phys. 92, 409. 1821.

[2] Die Autoren weisen freilich diese Parallele zurück, indem sie meinen, ihr Gesetz hätte „pas grand rapport“ zu dem von Gay-Lussac, jedoch mit Unrecht.

...en in anderer Beziehung hat diese Arbeit geschadet. D...
...ämlich die Autoren die unzulässige Annahme machten, dass ihre ...
tienten von Atomgewicht und Dichte ein relatives Mass der wirklic...
Volume der Atome abgeben, da sie bei festen krystallisierten oder ...
schmolzenen Körpern eine vollständige Raumerfüllung, ohne Zwische...
räume zwischen den Atomen voraussetzten, haben sie den an sich sel...
fruchtbaren Begriff des Atomvolums, den sie einführten, so gänzlich dis...
kreditiert, dass es später grosse Mühe kostete, ihn trotz rationellerer
Auffassung in der Wissenschaft zur Geltung zu bringen.

In gleich unzulänglicher Weise hat kurze Zeit darauf Herapath[1]) das Volum des Sauerstoffes in den Oxyden zu bestimmen versucht, indem er vom Volum des letzteren das des enthaltenen Metalles abzog, ohne sich die Frage vorzulegen, ob das Metall in der Verbindung denselben Raum einnehmen müsse wie im freien Zustande, was er bei seinen Rechnungen ohne Weiteres voraussetzt. Berzelius, aus dessen Jahresbericht[2]) ich den Inhalt der mir nicht im Original zugänglichen Arbeit entnehme, macht auf diesen Fehler aufmerksam, indem er gleichzeitig auf die Wichtigkeit des Problems hinweist. Eine andere Behauptung von Herapath, dass bei den Metallen die Mengen, welche sich mit Sauerstoff verbinden, den spezifischen Gewichten proportional seien, ist gleichfalls gänzlich unzutreffend, wie Berzelius im einzelnen nachweist.

Indessen war doch hierbei die Frage angeregt worden, ob bei den Verbindungen starrer Körper Volumänderungen stattfinden oder nicht, und die experimentelle Beantwortung liess nicht auf sich warten.

2. **Untersuchungen von Karsten und Boullay.** Gleichzeitig mit Herapaths Arbeit erschien eine sorgfältige Untersuchung eben dieser Frage von Karsten.[3]) Da Karsten den Begriff des Atomvolums verwirft und nur mit spezifischen Gewichten rechnet, so werden seine Entwicklungen etwas weniger anschaulich. Bilden zwei Bestandteile A und B ein Gemenge nach den Gewichten m und n, während ihre spezifischen Gewichte a und b sind, so ist das spezifische Gewicht c' des Gemenges[4])

[1]) Philos. Magazine 64, 322. 1823. [2]) 5, S. 52. 1826.
[3]) Abh. d. phys. Klasse der Kgl. Ak. zu Berlin, 1824, 1; auch Schweigg. Journ. 65, 394. 1832.
[4]) Ist a das spezifische Gewicht (Gewicht dividiert durch Volum) und m das absolute, so ist $\frac{m}{a}$ das Volum von A, ebenso ist $\frac{n}{b}$ das von B; das spezifische Gewicht des Gemenges ist gleich der Summe der Gewichte, dividiert durch die der Volume.

$$c' = \frac{m+n}{\frac{m}{a}+\frac{n}{b}} = \frac{(m+n)\,a\,b}{m\,b+n\,a}.$$

$$c' = \frac{(m + n)\, a\, b}{m\, b + n\, a}$$

Wendet man die Formel auf chemische Verbindungen an, so sind m und n die Verbindungsgewichte. Finden nun raumändernde Vorgänge bei der chemischen Verbindung statt, so wird das beobachtete spezifische Gewicht c mehr oder weniger betragen, als das berechnete, und zwar findet, wenn $c - c' > 0$ eine Zusammenziehung, wenn $c - c' < 0$ eine Ausdehnung statt; ist $c - c' = 0$, so erfolgt die Verbindung ohne Volumänderung.

Man kann, im Fall Volumänderungen eingetreten sind, unter der Voraussetzung, dass einer der Bestandteile sein spezifisches Gewicht beibehalten hat, dasjenige berechnen, welches dem anderen zukommen müsste, damit die Verbindung ohne Raumänderung vor sich gehen kann. Man erhält die Ausdrücke dafür, wenn man die obenstehende Formel nach a, resp. b auflöst, wobei man für c′ das beobachtete spezifische Gewicht c einsetzt. Nennt man die so berechneten hypothetischen spezifischen Gewichte der Bestandteile α, resp. β, so ist

$$\alpha = \frac{m\, b\, c}{(m + n)\, b - n\, c}; \quad \beta = \frac{n\, a\, c}{(m + n)\, a - m\, c}$$

$a : \alpha$ oder $b : \beta$ sind unter dieser Voraussetzung die Verdichtungsverhältnisse der in Verbindung tretenden Stoffe A und B.

Die sehr zahlreichen Dichtebestimmungen, welche Karsten in seiner Abhandlung mitteilt, sollen hier nicht angeführt werden; die allgemeinen Resultate seiner nach obenstehenden Formeln angestellten Rechnungen sind folgende.

Für den Unterschied $c - c'$ sind meist positive Werte, die eine Verdichtung anzeigen, gefunden worden, negative nur beim Schwefelkupfer (sehr klein), Schwefelcadmium, Arsensulfid, Schwefelkohlenstoff und bei sämtlichen untersuchten Jodiden mit Ausnahme von Jodkalium, deren Bildung also von Ausdehnung begleitet ist. Gesetzmässigkeiten irgend welcher Art liessen sich nicht entdecken.

Auch die Berechnung der hypothetischen Dichte α und β, die der eine Teil der Verbindung bei unveränderter Dichte des anderen annehmen müsste, führt zu keinen erkennbaren Regelmässigkeiten. In einzelnen Fällen wird die berechnete Dichte des einen Bestandteils sogar negativ, wie bei den Oxyden des Kaliums und Natriums und beim Kaliumchlorid die Dichte von Sauerstoff und Chlor, woraus wenigstens mit Sicherheit hervorgeht, dass Kalium und Natrium jedenfalls nicht mit ihrem ursprünglichen Volum in der Verbindung enthalten sein können.

Wenn auch die Arbeit von Karsten keine positiven Resultate in Form von Gesetzen zu Tage förderte, so muss doch ihre kritische Be-

deutung hervorgehoben werden, indem durch sie das in Rede stehende Problem erst klar fixiert wurde. Zu bedauern ist, dass Karsten mit spezifischen Gewichten statt Volumen gerechnet hat, da durch letztere Betrachtungsweise erst die Verhältnisse anschaulich werden. Das von ihm diskutierte Problem lautet dann einfach: Ändert sich bei der chemischen Verbindung das Volum, und in welchem Sinne ergiebt sich bei der Annahme, dass eine Komponente der Verbindung ihr Volum beibehält, für das Volum der anderen in allen ihren Verbindungen derselbe Wert? Die Antworten lauten: das Volum ändert sich in den meisten Fällen und zwar wird es meist kleiner, zuweilen grösser; die zweite Frage muss verneint werden. Die Bedeutung der von Karsten hypothetisch berechneten negativen spezifischen Gewichte wird hier erst klar, das Volum von Kaliumoxyd und Chlorkalium ist kleiner als das des Kaliums, welches sie enthalten.

Vollkommen dieselben Resultate wurden einige Zeit darauf von P. Boullay[1]) erhalten; ein Fortschritt gegen Karsten macht sich aber in der Rechnung mit Volumen statt mit spezifischen Gewichten bemerklich.

3. **Neuere Forschungen. Ammermüller.** Dabei blieb die Forschung längere Zeit stehen. Ein Versuch von H. Kopp,[2]) die thatsächlich erwiesenen Kondensationen in die Rechnung einzuführen auf Grundlage der Annahme, dass dieselben sich additiv aus spezifischen Kondensationen der Komponenten zusammensetzen, führte zu keinem befriedigenden Ergebnis, weshalb ich seine Darstellung hier übergehe. Dagegen knüpft sich an eine Bemerkung von F. Ammermüller[3]) eine beachtenswerte Weiterentwickelung der Volumtheorie starrer Körper. Es war schon früheren Forschern aufgefallen, dass die spezifischen Gewichte der Oxyde schwerer Metalle nicht in gleichem Sinne mit dem Gehalt an Metall sich ändern, sondern umgekehrt. Kupferoxydul hat ein geringeres spezifisches Gewicht, als Kupferoxyd; bei der Ausrechnung der Atomvolume konstatierte nun Ammermüller, dass diese, auf gleiche Metallmengen bezogen, bei beiden Oxyden denselben Wert hatten. Es ist das spezifische Gewicht von CuO 6·43, das Atomgewicht 79·5, das Atomvolum daher 12·35. Für Cu_2O sind die entsprechenden Werte 5·75, 143·0 und 24·86. Auf gleiche Metallmengen bezogen haben wir $Cu_2O_2 = 24{\cdot}70$, $Cu_2O = 24{\cdot}86$, also sehr nahe Übereinstimmung. Der Autor giebt noch einige andere Beispiele, die weniger schlagend sind, überzeugt sich aber bald, dass die gefundene Gesetzmässigkeit keine allgemeine ist. So ist z. B. das spezi-

[1]) Thèse, Paris, Béchet. 1830. Ausz. Ann. ch. ph. 43, 266 u. Pogg. 19, 107. 1830. [2]) Pogg. 47, 113. 1839. [3]) Pogg. 49, 341; ib. 50, 406. 1840.



fische Gewicht des Molybdänoxydes nicht kleiner sondern grösser, als das der Molybdänsäure. Bezieht man aber das Atomvolum des ersteren auf die Formel M_2O_4 statt MO_2, so kommt Gleichheit des Atomvolums zu stande. Dasselbe findet beim Vergleich von Quecksilberchlorür und -chlorid statt. Andere Verbindungen zeigen indes kompliziertere Verhältnisse; es nehmen z. B. 3 Atome Zinnsulfür denselben Raum ein wie 4 At. Zinnsulfid u. s. w. Allgemein ist somit das Resultat von Ammermüllers Untersuchungen das: die Atomvolume der Verbindungen, welche gleiche Elemente in verschiedenen Verhältnissen enthalten, sind gleich oder stehen in rationalen Verhältnissen.

4. **Theorie von H. Schröder.** Für diese Beziehungen und eine Reihe anderer wurde alsdann von H. Schröder ein Ausdruck gefunden,[1]) der sie in sehr anschaulicher Weise auffassen lässt. An der Thatsache nämlich, dass in gleichen Volumen der beiden Oxyde des Kupfers gleiche Mengen Kupfer und multiple Mengen Sauerstoff enthalten sind, knüpft er die Hypothese, dass das Volum des Kupfers wie des Sauerstoffs in beiden Verbindungen gleich sei, dass aber entsprechend der Zusammensetzung die Mengen Sauerstoff, welche dasselbe Volum einnehmen, in beiden Verbindungen sich wie 1 zu 2 verhalten. Durch diese Annahme wird statuiert, dass eben derselbe Stoff in verschiedenen Verbindungen verschiedenes spezifisches Volum haben kann; dass aber die Werte desselben in einfachen rationalen Verhältnissen stehen. Dann lässt sich die Kondensation bei der chemischen Verbindung erklären und man kann dennoch gleichzeitig das Volum einer Verbindung als Summe der Volume der Komponenten auffassen.

Die einleuchtende Anschaulichkeit dieser Hypothese veranlasste Kopp, den einen Teil derselben, nach welchem das Atomvolum einer Verbindung sich als die Summe der Atomvolume der Komponenten darstellen lässt, seinerseits gleichfalls anzunehmen und weiteren Untersuchungen zu Grunde zu legen. Den anderen Teil von Schröders Ansichten, dass nämlich die notwendig anzunehmenden verschiedenen Volume eines Stoffes in verschiedenen Verbindungen unter sich in einfachen rationalen Verhältnissen stehen, verwarf Kopp zu Gunsten einer empirischen Bestimmung der verschiedenen Volume.

Sowohl Schröder, wie Kopp verfolgten nun das Problem jeder in seiner Weise, die Berzelius folgendermassen charakterisiert: „Schröder „ist überall der Meinung, das Richtige gefunden zu haben, alle angeführ„ten Beweise sind seiner Ansicht nach evident, er ist davon überzeugt

[1]) Pogg. 50, 553. 1840.

„und will auch seine Leser davon überzeugt haben .... Kopp dagegen „macht seine Leser nicht nur auf das aufmerksam, was für einen Satz „spricht, sondern auch auf das, was dagegen zeugt....... Er sucht das „Wahre, aber er drückt ohne Rückhalt aus, was er nur bis auf Weiteres „als wahrscheinlich gefunden hat."

5. **Untersuchungen von H. Kopp.** Ich gebe im folgenden eine Skizze von Kopps[1]) Berechnungen; Schröders Anschauungen, welche oft gewechselt haben, werde ich in ihrer späteren, entwickelteren Form darlegen.

Der Ausgangspunkt ist die Beobachtung von Schröder, dass oft, wenn von den Atomvolumen analoger Verbindungen die Atomvolume abgezogen werden, welche dem wechselnden Bestandteil im freien Zustande angehören, gleiche Reste bleiben; so erhält man z. B., wenn man von den Volumen gewisser Oxyde diejenigen der freien Metalle abzieht, gleiche Reste. Je genauer diese Regel erfüllt ist, um so sicherer darf man annehmen, dass die fraglichen Elemente (z. B. die Metalle) in den Verbindungen ihr ursprüngliches Atomvolum beibehalten haben. Dieser Satz dient Kopp hauptsächlich zur Entwickelung der Volumgesetze.

Ferner haben Verbindungen, welche dieselben Elemente in verschiedenen Verhältnissen enthalten, entweder gleiche Atomvolume, was selten eintrifft, oder verschiedene. Im letzteren Fall liegt die Annahme nahe, dass das Atomvolum der Elemente in beiden Verbindungen dasselbe sei, worauf sich diese berechnen lassen. So hat Schwefelchlorür S_2Cl_2 nach Dumas das spezifische Gewicht 1·687, somit das Atomvolum $S_2Cl_2 = 79{\cdot}9$, Schwefelchlorid SCl_2 das spez. Gew. 1·620, somit das Atomvolum 63·5. Aus $S_2Cl_2 = 79{\cdot}9$, $SCl_2 = 63{\cdot}5$, folgt $S = 16{\cdot}4$ und $Cl = 24{\cdot}6$. Beide Grössen treffen sehr nahe an die Atomvolume der Elemente im freien Zustande, nämlich $S = 16{\cdot}0$ und $Cl = 25{\cdot}7$.

Nach diesen beiden Regeln, besonders aber nach der ersten, berechnet Kopp nun eine grosse Zahl von Salzen schwerer Metalle, indem er in ihnen das Volum des enthaltenen Metalles gleich dem im freien Zustande setzt. Indem er auf diese Weise das Volum des Säureradikals (Salz minus Metall) ermittelt, kann er umgekehrt dieses dazu benutzen, um aus den Atomvolumen der Salze von Leichtmetallen das Volum zu bestimmen, welches die Metalle in ihnen einnehmen. Letzteren kann nicht das Volum dass sie im freien Zustande haben, in den Salzen zugeschrieben werden, da häufig das Atomvolum dieser Metalle grösser ist, als das ihrer Salze.

So giebt Kopp z. B. folgende Tabelle, welche ich auf unsere Einheiten umgerechnet habe.

[1]) Über das spezifische Gewicht der chem. Verbindungen. Frankfurt 1841.



Das Atomvolum von CO_3 in den Carbonaten wird zu 24·2 angenommen; daraus folgt:

	Atomgew.	Atomvol. ber.	Dichte ber.	Dichte beob.
$PbCO_3$	266·9	42·4	6·30	6·43 bis 6·47
$CdCO_3$	172·0	38·1	4·52	4·42 „ 4·49
$FeCO_3$	116·0	31·4	3·70	3·83 „ 3·87
$MnCO_3$	115·0	31·9	3·61	3·55 „ 3·59
Ag_2CO_3	275·8	44·8	6·15	6·08
$ZnCO_3$	125·0	33·6	3·72	4·44 „ 4·5

Mit Ausnahme von $ZnCO_3$ stimmen die beobachteten und berechneten Dichten ziemlich gut überein.

Geht man nun mit $CO_3 = 24·2$ in die Atomvolume der Carbonate von Leichtmetallen ein, so erhält man die Volume, welche diese in ihren Verbindungen einnehmen. Aus diesen und ähnlichen Rechnungen hat Kopp folgende Mittelwerte gefunden, die er weiteren Untersuchungen zu Grunde legt. Es ist das Atomvolum $NH_4 = 17·4$, $Ba = 22·9$, $Ca = 9·6$, $K = 18·7$, $Mg = 6·4$, $Na = 10·4$, $Sr = 17·3$. Auf Grundlage derselben ergiebt sich folgende Fortsetzung der obigen Tabelle:

	Atomgew.	Atomvol. ber.	Dichte ber.	Dichte beob.
$BaCO_3$	197·0	47·1	4·19	4·24 bis 4·30
$CaCO_3$	100·0	33·8	2·96	2·70 „ 3·00
K_2CO_3	138·3	61·6	2·25	2·26
$MgCO_3$	84·0	30·6	2·75	2·61
Na_2CO_3	106·1	45·0	2·36	2·47
$SrCO_3$	147·5	41·5	3·56	3·60 „ 3·62

In ähnlicher Weise berechnet Kopp $NO_3 = 28·6$, in vortrefflicher Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

Bei den Sulfaten reicht man für eine bestimmte Anzahl mit der Annahme $SO_4 = 37·8$ aus, nämlich für $CuSO_4$, Ag_2SO_4, $ZnSO_4$, $CaSO_4$, $MgSO_4$, Na_2SO_4, nicht dagegen für Sulfate von Blei, Baryum, Kalium und Strontium; nimmt man aber in letzteren $SO_4 = 29·8$ an, so wird wiederum eine genügende Übereinstimmung erzielt. Ebenso muss man $Cl = 15·7$ und 19·8 setzen; auch die Brom- und Jodmetalle machen mehrere Annahmen für die Volume dieser Elemente erforderlich, wenn man in ihnen die Metalle mit den oben benutzten Atomvolumen annimmt.

Für das Volum des Sauerstoffs in den Oxyden sind drei Annahmen erforderlich: $O = 2·56$, $O = 5.1$ und $O = 10·2$; die zweite $O = 5·1$ repräsentiert bei weitem die meisten Fälle. Ebenso müssen für Schwefel die Volume 8·5, 15·0 und für einige 17·6 angenommen werden.

Alle diese Entwickelungen ruhen auf der Voraussetzung, dass in ihren Verbindungen die Schwermetalle ihr Volum beibehalten, während die Leichtmetalle dasselbe ändern, und zwar so, dass in ihren Verbin-

dungen dies geänderte Volum stets dasselbe bleibt. Es ist nicht zu leugnen, dass diese Annahmen willkürlich und teilweise (namentlich die prinzipielle Verschiedenheit zwischen dem Verhalten der Leicht- und Schwermetalle) sogar in hohem Grade unwahrscheinlich sind. Unzweifelhaft sind die Kopp'schen Darlegungen ein dankenswerter Versuch, aber noch keineswegs das letzte Wort in der Angelegenheit.

6. **Isosterismus und Parallelosterismus.** In der Entwicklung von Schröders Anschauungen lassen sich zwei Phasen unterscheiden, welche prinzipiell verschiedenen Ausgangshypothesen entsprechen. Das Wesentliche der älteren Lehre Schröders ist schon angedeutet worden, es ist in den Sätzen enthalten:[1])

1. Das Volum einer Verbindung ist gleich der Summe der Volume der Bestandteile.

2. Die Volume, welche ein Stoff in freiem Zustande und in Verbindungen einnimmt, können verschiedene sein, stehen aber alsdann in einfachen Verhältnissen unter einander.

Sind somit $v_1 v_2 v_3 \ldots$ die Volume der Bestandteile einer Verbindung im freien Zustande und x, y, z... rationale Brüche, so lassen sich beide Gesetze durch die Formel für das Volum V der Verbindung darstellen:

$$V = xv_1 + yv_2 + zv_3 + \ldots$$

Da x, y, z... unbekannt sind, so ist die Gleichung unter allen Umständen unbestimmt. Hierdurch sah sich Kopp veranlasst, in der für zwei Komponenten gültigen Gleichung $V = xv_1 + yv_2$ den einen Faktor x konstant und zwar für Schwermetalle = 1 zu setzen; allgemeiner und ohne beschränkende Voraussetzung lässt sich indessen die Frage durch folgende Überlegung behandeln.[2])

Ordnen wir eine Gruppe analoger binärer Verbindungen so an, dass solche, die einen gemeinsamen Bestandteil enthalten, horizontale und vertikale Reihen bilden, so erhalten wir nachstehendes Schema, wo A, B, C... und a, b, c... die Bestandteile bedeuten:

A + a	A + b	A + c	...
B + a	B + b	B + c	...
C + a	C + b	C + c	...
...	...	...	...

Es werden sich die Volume dieser Verbindungen allgemein durch Ausdrücke von der Form x (A) + y (a) wiedergeben lassen, worin x und y

[1]) Pogg. 106, 226. 1859 und ib. Erg. 6, 70. 1874.

[2]) Die nachfolgende Entwickelung ist, wie ich glaube, allgemeiner, als Schröders Behandlung des Problems, indessen prinzipiell von dieser nicht verschieden.

die Kondensationsfaktoren und (A) und (a) die Volume der Bestandteile A und a im freien Zustande bedeuten.

Nun zeigt die Erfahrung, dass die Unterschiede der Atomvolume entsprechender Paare solcher Verbindungen konstant sind; sind $v, v', v''\ldots$ $v_1\ v'_1\ v''_1\ldots$ diese Atomvolume, so sind in der Tabelle

$$\begin{matrix} v & v' & v'' & \ldots \\ v_1 & v'_1 & v''_1 & \ldots \\ v_2 & v'_2 & v''_2 & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{matrix}$$

sowohl die Differenzen $v - v', v_1 - v'_1, v_2 - v'_2$ einander gleich, wie auch die Differenzen $v - v_1, v' - v'_1, v'' - v''_1$ u. s. w.

Schröder nennt die Erscheinung Parallelosterismus und die fraglichen Körper selbst paralleloster. Setzt man für die Volume v, v' u. s. w. die Werte ein, so erhält man Gleichungen folgender Art:

$$xA + ya - x'A - y'b = x_1B + y_1a - x'_1B - y'_1b,$$

oder

$$A(x - x') + a(y - y_1) = B(x_1 - x'_1) + b(y' - y'_1).$$

Da A, a, B, b vollkommen unabhängige Werte haben, so ist eine solche Gleichung nur möglich, wenn die Faktoren $(x - x')$, $(y - y_1)$ etc. alle gleich Null sind, d. h., wenn die Kondensationsfaktoren gleicher Bestandteile in verschiedenen Verbindungen gleich sind. Das Ergebnis lässt sich auch so ausdrücken: In parallelosteren Verbindungen nehmen die übereinstimmenden Bestandteile gleiche Volume ein.

Beispielsweise sind die Chloride, Bromide und Jodide der einwertigen Metalle paralleloster. Wir haben

KCl = 37·4	NaCl = 27·1	AgCl = 25·9
KBr = 44·3	NaBr = 33·8	AgBr = 31·8
KJ = 54·0	NaJ = 43·5	AgJ = 42·0

Die Differenzen K — Na betragen 10·3, 10·5, 10·5, K — Ag = 11·5, 12·5, 12·0; ebenso Br — Cl 6·9, 6·7, 5·9 und J — Cl = 16·4, 16·4, 16·1. Dabei stellt sich heraus, dass AgBr wahrscheinlich etwas zu klein bestimmt worden ist.

Ähnlich ist die Gruppe

$BaSO_4$	52·1	$PbSO_4$	48·0	$SrSO_4$	46·8
$BaCO_3$	45·7	$PbCO_3$	41·0	$SrCO_3$	40·0
BaN_2O_6	40·8	PbN_2O_6	36·8	SrN_2O_6	35·7

Es kommt Ba — Pb = 4·1, 4·7, 4·1, Ba — Sr = 5·3, 5·7, 5·1, ebenso $SO_4 - CO_3$ = 6·4, 7·0, 6·8; $SO_4 - N_2O_6$ = 11·3, 11·3, 11·1. Auch sieht man, dass $BaCO_3$ wahrscheinlich etwas zu gross angenommen ist.

Wenn nun auch bei parallelosteren Verbindungen die Annahme zulässig ist, dass die Komponentenvolume in ihnen konstante Werte haben, so ist doch über die Grösse dieser Volume noch nichts ermittelt. Man kann für irgend einen Bestandteil ein Volum willkürlich annehmen; dadurch sind alsdann alle anderen Volume derselben Gruppe bestimmt. Hier tritt nun das zweite von Schröder aufgestellte Gesetz ein, das der rationalen Kondensationsfaktoren, nach welchem die willkürliche Annahme so zu treffen ist, dass die resultierenden Komponentenvolume zu den Volumen der Elemente im freien Zustande in einfachen Verhältnissen stehen. Die Aufgabe ist insofern unbestimmt, als unter Umständen gar keine Lösung denkbar wäre.

In der Gruppe der Chloride liegt es nahe, das Volum des Silbers im Chlorid gleich dem im freien Zustande zu setzen. Dasselbe beträgt $Ag = 10 \cdot 3$, und somit sind folgende Volume bestimmt: $Cl = 15 \cdot 3$, $Br = 21 \cdot 5$, $J = 31 \cdot 7$, und damit ferner $K = 22 \cdot 1$, $22 \cdot 8$, $22 \cdot 3$ und $Na = 11 \cdot 8$, $12 \cdot 3$, $11 \cdot 8$. Um zu sehen, ob diese Annahme begründet ist, müssen die Volume von K und Na im freien Zustande zum Vergleich herangezogen werden; sie betragen $K = 45 \cdot 2$, $Na = 23 \cdot 8$, die oben gefundenen Zahlen sind nahezu die Hälfte derselben, $K = 22 \cdot 6$ gegen $22 \cdot 1$, $22 \cdot 8$, $22 \cdot 3$ und $Na = 11 \cdot 9$ gegen $11 \cdot 8$, $12 \cdot 3$, $11 \cdot 9$.

Man könnte, statt vom Silber auszugehen, auch vom Kalium und Natrium beginnen. Macht man nämlich die (allerdings willkürliche) Annahme, dass die Kondensation x beider Metalle in ihren Chloriden die gleiche sei, so haben wir für den Unterschied der freien Volume $K - Na = 21 \cdot 4$, für den der Verbindungsvolume $xK - xNa = 10 \cdot 4$ als Mittel der drei Differenzen $KCl - NaCl = 10 \cdot 3$, $KBr - NaBr = 10 \cdot 5$, $KJ - NaJ = 10 \cdot 5$. Aus beiden Gleichungen folgt $x = \frac{10 \cdot 4}{21 \cdot 4} = 0 \cdot 486$, was hinlänglich nahe an $0 \cdot 5$ liegt. Auch diese Annahme führt zu dem Ergebnis, dass in den Haloidverbindungen die Alkalimetalle mit dem halben Atomvolum vorhanden sind.

Die zweite Gruppe lässt keine so eingehende Behandlung zu, da das Atomvolum Ba nicht bekannt ist. Nimmt man wieder an, dass das Schwermetall mit unverändertem Volum, $Pb = 18 \cdot 2$, in den Verbindungen enthalten sei, so folgt $SO_4 = 29 \cdot 9$, $CO_3 = 22 \cdot 8$, $N_2O_6 = 18 \cdot 6$ und mit diesen Werten $Ba = 22 \cdot 2$, $22 \cdot 9$, $22 \cdot 2$ und $Sr = 16 \cdot 9$, $17 \cdot 2$, $17 \cdot 1$, während das Atomvolum $Sr = 34 \cdot 5$ beobachtet wurde, dessen Hälfte, $17 \cdot 2$, gut mit dem Mittel der obigen Zahlen, $17 \cdot 1$, stimmt. Nach der Analogie ist es wahrscheinlich, dass das Atomvolum des freien Baryums $2 \times 22 \cdot 4 = 44 \cdot 8$, also sein spezifisches Gewicht $3 \cdot 08$ beträgt.

7. **Hermann und E. Wilson.** Auf ganz demselben Boden, wie Schröder in den vorstehenden Erörterungen, bewegen sich die ebengenannten Autoren. Hermanns Untersuchungen[1]) scheinen unabhängig von Schröders Arbeiten geführt zu sein; sie enthalten indessen wesentlich dieselben Ideen. Aus den vom Autor angenommenen Kondensationskoeffizienten ist nicht immer zu ersehen, ob Hermann sie stets rational annimmt; nach den Zahlen 1·08, 1·83 etc., die bei ihm vorkommen, scheint es nicht der Fall zu sein, wenn auch meist rationale Koeffizienten angewendet werden.

Neu tritt bei Hermann der Satz auf, dass die Atomvolume analoger Elemente regelmässige arithmetische Reihen bilden, welche bei den Halogenen durch $12 \cdot 5 + n.\ 12 \cdot 5$, bei den Alkalimetallen durch $11 \cdot 5 + n.\ 11$, den Erdalkalimetallen durch $13 + n\,11$ etc. dargestellt werden.

Die zahlreichen Tabellen des Autors, welche meist gut stimmende Zahlen enthalten, können nicht wiedergegeben werden.

Auch die im Jahre 1881 veröffentlichte Arbeit von Edw. Wilson[2]) bleibt im Rahmen der Schröder'schen Gesetze, dass die Volume der Verbindungen gleich der Summe der Volume der Bestandteile sind, und dass letztere rationale Bruchteile von dem Volum im freiem Zustande bilden, und unterscheidet sich von den oben mitgeteilten Arbeiten nur durch die vom Autor als richtig angesehenen numerischen Werte. Wilson sieht als Atomvolume der Elemente meist nicht die Werte an, welche dieselben im freien Zustande zeigen, sondern ein Vielfaches derselben; er erzielt dadurch, dass die Komponentenvolume ganzzahlige Submultipla des Ausgangswertes sind.

Nun lassen sich allerdings, wenn man, wie der Autor es thut, bis zum 7- und 9fachen Molekularvolum der Elemente geht, Bruchteile dieser Werte für irgend eine Verbindung leicht so zusammenstellen, dass sie als Summe nahezu das Molekularvolum der letzteren geben, ja dies kann namentlich für etwas zusammengesetztere Körper auf ziemlich mannigfaltige Weise geschehen. Die Übereinstimmung solcher Rechnungen mit der Erfahrung beweist jedoch nichts für die Richtigkeit derselben. Man muss daher nach einem regulativen Prinzipe suchen. Wilson findet für die gasförmigen Elemente und Verbindungen ein solches in den Molekularvolumen, wie sie sich aus den Beobachtungen der inneren Reibung und der Diffusion ergeben haben. Er stellt freilich die Sache umgekehrt dar, als ob die Übereinstimmung der von ihm angenommenen Werte mit jenen Daten ein Beweis für die Richtigkeit seiner Theorie wäre; indessen giebt,

[1]) J. pr. Ch. 13, 28. 1876.
[2]) Proc. Roy. Soc. 32, 457. 1881.



wie erwähnt, die „Theorie" innerhalb gewisser Grenzen fast alle beliebigen Zahlen.

Ein zweites Prinzip ist die Gleichheit der Kondensationsfaktoren bei analogen Verbindungen. Schröder hat dasselbe bereits ausgesprochen und Wilson benutzt es überall, wobei freilich die Sache wieder so erscheint, als sei das ein notwendiges Ergebnis der Theorie.

Von Interesse an der Arbeit ist, dass sie die Anwendbarkeit der älteren Betrachtungsweise Schröders für ein sehr umfängliches Materiel erweist. Die Tabellen Wilsons umfassen etwa 500 bis 600 Stoffe und geben meist gute Übereinstimmung zwischen Erfahrung und Rechnung, wobei, freilich nicht ohne zahlreiche Ausnahmen, gleiche Faktoren bei analogen Verbindungen vorherrschen.

8. **Rechnungen von Nordenskjöld.** Einen eigentümlichen Weg zur Erkenntnis der Volumkonstitution fester Körper schlug 1857 A. E. Nordenskjöld ein. Sein Gedankengang ist in Kürze folgender.

Das Gleichgewicht der Molekeln eines festen Körpers ist durch den Konflikt der anziehenden und abstossenden Kräfte bewirkt, welche zwischen ihnen thätig sind. Erstere können dem Gesetze der allgemeinen Massenanziehung folgend angesehen werden und wirken daher im umgekehrten Quadrate der Entfernung.

Für die Ermittelung des zweiten Kraftgesetzes benutzt der Autor das Verhalten der Gase. Da bei diesen der Druck dem Volum umgekehrt proportional ist, verhalten sie sich so, als wenn zwischen den Molekeln eine Abstossung proportional der umgekehrten dritten Potenz ihrer Entfernung stattfände, denn um die Distanz zweier (ruhend gedachter) Molekeln auf $\frac{1}{n}$ zu bringen, muss das Volum auf $\left(\frac{1}{n}\right)^3$ gebracht werden. Die Intensität der Abstossung ist also gleich $\frac{c}{r^3}$ zu setzen, wo c eine namentlich von der Temperatur abhängige Konstante ist.

Lässt man diese etwas prekäre Ableitung gelten, so hat man für den Zustand des Gleichgewichtes der anziehenden und abstossenden Kräfte die Gleichung $\frac{m}{r^2} = \frac{c}{r^3}$, wo m die Masse einer Molekel oder das Molekular- resp. Atomgewicht ist. Daraus folgt $m = \frac{c}{r}$, oder, da man die Entfernung zweier Molekeln der dritten Wurzel aus dem Atomvolum v proportional setzen kann,

[1]) Pogg. 102, 387. 1857.

und $v = \frac{m}{s}$ ist, wo s das spezifische Gewicht darstellt, so kann man schreiben $c = m\sqrt[3]{\frac{m}{s}}$. Für zusammengesetzte Molekeln macht nun Nordenskjöld die hypothetische Annahme, dass folgende Gleichung besteht:

$$\frac{C}{\sqrt[3]{M}} = \frac{c}{\sqrt[3]{m}} + \frac{c'}{\sqrt[3]{m'}} + \frac{c''}{\sqrt[3]{m''}} + \ldots,$$

wo die grossen Buchstaben sich auf die Verbindung, die kleinen auf deren Bestandteile beziehen. Damit wird

$$\frac{M}{\sqrt[3]{S}} = \frac{m}{\sqrt[3]{s}} + \frac{m'}{\sqrt[3]{s'}} + \frac{m''}{\sqrt[3]{s''}} + \ldots.$$

Hiernach kann man das spezifische Gewicht S der Verbindung berechnen, wenn die spezifischen Gewichte der Bestandteile $s, s', s''\ldots.$ bekannt sind.

Der Autor ist indessen genötigt, ausser den direkt beobachteten Dichten auch multiple Werte derselben zu benutzen; er reicht jedoch mit den Faktoren 2 und 3 aus.

Die am Schlusse mitgeteilten Tabellen zeigen meist genügende Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung. Dennoch gewährt die ganze Darstellung keine Befriedigung, weil nirgends eine anschauliche Ursache der angenommenen Beziehung sich erkennen lässt; mit der blossen algebraischen Relation ist noch nichts für die Erkenntnis der Natur der fraglichen Verhältnisse gewonnen.

9. **Schröders neue Theorie.** In neuerer Zeit hat Schröder die soeben dargelegte Betrachtungsweise verlassen und sich einer anderen zugewendet, deren Wurzeln ziemlich weit zurückreichen. Schon die am Anfange des gegenwärtigen Kapitels erwähnte Arbeit von Le Royer und Dumas enthält die Annahme, dass die Atomvolume der starren Körper Multiple einer und derselben Einheit seien. Unter sehr wechselnden Formen ist dieselbe Annahme späterhin von anderen Autoren aufgenommen worden, so von Herapath, von Frère de Montizon,[1]) von Persoz.[2])

Die eben erwähnten älteren Versuche, diese Anschauungsweise durchzuführen, können ohne Nachteil übergangen werden, da sie keine befriedigende Lösung des Problems enthalten; entweder musste die Einheit des Atomvolumens der starren Körper so klein genommen werden, dass man durch Annahme zweckmässiger Faktoren fast jede beliebige Dichte herausrechnen konnte, oder man müsste ganz beträchtliche Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung gut heissen.

---

[1]) A. ch. ph. 7, 7. 1817. [2]) Introd. à l'étude de la chimie moléc. 253 u. ff. 1839.

Schröder hat nun[1]) dies starre Schema in einer Weise beweglich gemacht, die gegen seine früheren Versuche einen ausgesprochenen Gegensatz bildet. Während er nämlich früher für die verschiedenen Elemente verschiedene Atomvolume annahm, die in allen Verbindungen der Elemente sich wiederfinden, so nimmt er gegenwärtig in jeder Verbindung die verschiedenen vereinigten Elemente mit je gleichen (resp. multiplen) Atomvolumen an, die für dasselbe Element in verschiedenen Verbindungen verschiedene Werte haben können. Dabei wird auf den Nachweis der Gleichheit (resp. einfacher multipler Verhältnisse) mit den Atomvolumen der freien Elemente verzichtet und für die Verbindungen die Auffassung zur Geltung gebracht, dass eines der in ihnen enthaltenen Elemente mit seinem Atomvolum bestimmend für die anderen auftrete. Die Atomvolume der Verbindungen erscheinen somit als Multiple des Atomvolums eines der darin enthaltenen Elemente, welches aber keineswegs genau mit dem Atomvolum des Elementes im freien Zustande übereinzustimmen braucht.

Das metallische Silber hat ein Atomvolum von 10·28; die Einheit des Silbervolums oder die Silberstere setzt Schröder $=5 \cdot 14$, so dass das metallische Silber den Raum von 2 Steren einnimmt. Chlorsilber hat $25 \cdot 7 = 5 \times 5 \cdot 14$, Bromsilber $30 \cdot 8 = 6 \times 5 \cdot 14$, Jodsilber $41 \cdot 1 = 8 \times 5 \cdot 14$; in allen diesen Verbindungen herrscht somit die Silberstere 5·14.

Immer sind die Verhältnisse nicht so einfach. Beim Quecksilber sieht sich Schröder z. B. genötigt, die Formeln zu verdoppeln, um die Volume durch die Quecksilberstere 5·52 teilbar zu machen; letztere ist $^2/_5$ vom Volum des metallischen Quecksilbers im starren Zustande. Unter dieser Voraussetzung berechnet sich: Quecksilberoxydul Hg_2O, $38 \cdot 6 = 7 \times 5 \cdot 52$, Quecksilberoxyd Hg_2O_2 $38 \cdot 6 = 7 \times 5 \cdot 52$; im ersteren kommen auf Hg_2 fünf, auf O zwei Steren, im zweiten auf Hg_2 fünf, auf O_2 zwei Steren, so dass, der alten Bemerkung von Ammermüller gemäss, die beiden verschiedenen Sauerstoffmengen gleiche Volume einnehmen. Quecksilbersulfid Hg_2S_2, hat $60 \cdot 7 = 11 \times 5 \cdot 52$, wovon sechs Steren auf den Schwefel entfallen.

In den Halogenverbindungen nimmt nach Schröder Hg 3 Steren ein (statt $2^1/_2$ in den Oxyden); für Chlor und Brom sind dann dieselben Annahmen zu machen, wie oben $Cl = 3$ Steren, $Br = 4$ Steren. Dann folgt $HgCl = 33 \cdot 1 = 6 \times 5 \cdot 52$, $HgBr$ $38 \cdot 6 = 7 \times 5 \cdot 52$, $HgCl_2$ $49 \cdot 7 = 9 \times 5 \cdot 52$, $HgBr_2$ $60 \cdot 7 = 11 \times 5 \cdot 52$ und endlich $Hg(CN)_2$ $66 \cdot 2 = 12 \times 5 \cdot 52$, wobei auf $(CN)_2$ 9 Steren entfallen. Sämtliche berechnete Werte stimmen mit den Beobachtungen vollkommen überein.

[1]) Wied. 4, 435. 1878.



Von Interesse ist die Diskussion der allotropen Modifikationen gleich zusammengesetzter Körper. So hat das amorphe Arsen $v = 15 \cdot 9$, das rhomboedrische $v = 13 \cdot 1$ bis $13 \cdot 2$, das rhombische Arsentrioxyd $v = 47 \cdot 7$, das reguläre $53 \cdot 0$; ein gleiches Volum kommt der Arsensäure zu. Die Stere des Arsens wird diesen Thatsachen gemäss $= 5 \cdot 30$ gesetzt; das amorphe Arsen nimmt dann 3 Steren, das rhomboedrische $2^1/_2$ ein (As_2 gleich 5 Steren). Mit je 3 Steren erscheint das Arsen im rhombischen Trioxyd, für 3O sind ebenfalls 3 Steren anzusetzen, woraus das Volum $9 \times 5 \cdot 3 = 47 \cdot 7$, wie beobachtet, folgt. In der Arsensäure nehmen 2As 5 Steren ein, 5O gleichfalls 5, so dass das Volum $10 \times 5 \cdot 3 = 53 \cdot 0$ wird, in der regulären arsenigen Säure haben 2As fünf und 3O eben so viel Steren; $10 \times 5 \cdot 3 = 53 \cdot 0$, wie beobachtet.

Eine besondere Bedeutung legt Schröder diesen Erörterungen insofern bei, als er durch dieselben zu einer Kenntnis der Molekulargrösse im festen Zustande zu kommen glaubt: die Molekel muss mindestens so viel Atome enthalten, dass das entsprechende Atomvolum durch die Stere ohne Rest teilbar ist.

Die Ausführungen Schröders lassen trotz der guten Übereinstimmung zu mancherlei Erwägungen Raum. Es fehlt der Betrachtungsweise an anschaulicher Vertiefung. Man begreift nicht, wie das Silber es macht, wenn es die mit ihm verbundenen Elemente veranlasst, sein Raummass anzunehmen. Allgemein gesprochen, man sieht nicht die mögliche physikalische Ursache der von Schröder angenommenen Regelmässigkeiten ein, und es dürfte schwer halten, aus den Vorstellungen, die wir über die Natur des festen Aggregatzustandes besitzen, sich einen Vorgang der erwähnten Art anschaulich zu konstruieren. Ohne dieses aber reduziert sich die Bedeutung der von Schröder aufgestellten Beziehungen auf ein sehr geringes Mass.

Indessen ist es möglich, dass sich in Zukunft die physikalische Bedeutung solcher Relationen ergründen lassen wird. Dann aber wird vermutlich die Auffassung der einzelnen Steren als einem bestimmten Element gehörig, fallen gelassen werden. Die Werte der von Schröder angenommenen Steren bewegen sich zwischen 5 und 6 Einheiten; es liegt somit sehr nahe, die von demselben Autor für die organischen flüssigen Verbindungen geltend gemachte Betrachtungsweise (S. 333) auch auf feste Körper anzuwenden und ihr Molekularvolum aus einer bestimmten Anzahl Steren bestehend anzusehen, ohne dass die Einheit durch irgend eines der enthaltenen Elemente im freien Zustande bestimmt oder dargestellt zu werden braucht.

Für diese Anschauung sprechen die interessanten Resultate, welche

Schröder[1]) bei der Untersuchung fester organischer Verbindungen erlangt hat. Die Silbersalze der Fettsäuren haben vom essigsauren Silber ab für je CH_2 ein um etwa 15·3 grösseres Volum, nämlich das Silberacetat 51·4, das Propionat 66·7, das Butyrat 82·9, das Isovalerat 99·0, das Capronat 110 bis 119, das Caprylat endlich 143·0. Die Unterschiede gegen das Acetat betragen folgeweise 15·3, 2×15·8, 3×15·9, 4×14·7 bis 16·7 und 6×15·3. Schröder giebt nur das erste und letzte Beispiel, so dass, wie häufig bei ihm, das Resultat besser aussieht, als es ist.

Ferner zeigt Schröder, dass einem Hxdroxylsauerstoff ein Volum von etwa 5·2 entspricht; Weinsäure und Bernsteinsäure unterscheiden sich um 2O und zeigen die Volumdifferenz 10·4 = 2 × 5·2. Dem Carbonyl CO entspricht das Volum 15·0 = 3 × 5·0, andererseits findet sich das Volum C = O, wenn O Hydroxylsauerstoff ist. Daraus lässt sich, ganz wie bei flüssigen Verbindungen, die Volumgleichung C = H = O = $\frac{1}{2}$ (O) auch für feste Körper ableiten und es lässt sich folgern, dass thatsächlich in vielen Fällen die Volumkonstitution fester organischer Verbindungen sich durch dasselbe Schema darstellen lässt, wie die der gleichkonstituierten flüssigen. Ich kann auf diese in zahlreichen Abhandlungen in den Berichten der chemischen Gesellschaft niedergelegten Bemerkungen nicht näher eingehen, da sie noch nicht zu einem systematischen Ganzen ausgearbeitet sind.

10. **Atomvolume der Elemente.** Abschliessend seien in folgender Tabelle zum Zweck künftiger Erörterungen die Zahlenwerte für die spezifischen Gewichte und Atomvolume der im festen und flüssigen Zustande bekannten Elemente hinzugefügt.

	Atomgewicht	Spez. Gewicht	Atomvolum
Lithium	7·03	0·59	11·9
Beryllium	9·10	2·10	4·3
Bor	11·0	2·68	4·1
Kohlenstoff (Diamant)	12·0	3·52	3·4
Natrium	23·06	0·97	23·7
Magnesium	24·38	1·74	13·3
Aluminium	27·1	2·67	10·1
Silicium	28·1	2·49	11·3
Phosphor	31·0	1·83	17·0
Schwefel	32·06	2·04	15·7
Kalium	39·14	0·86	45·5
Calcium	40·0	1·58	25·3
Vanadium	51·2	5·50	9·3
Chrom	52·3	6·80	7·7
Mangan	55·0	7·17	7·7

[1]) B. B. 10, 848 und ib. 1871. 1877.

	Atomgewicht	Spez. Gewicht	Atomvolum
Eisen	56·0	7·79	6·6
Nickel	58·5	8·80	6·7
Kobalt	59·1	8·80	6·7
Kupfer	63·3	8·95	7·1
Zink	65·4	6·92	9·5
Gallium	69·9	5·96	11·8
Arsen	75·0	5·63	13·3
Selen	79·1	4·28	18·5
Brom	79·96	3·19	25·1
Rubidium	35·44	1·52	56·3
Strontium	37·52	2·54	34·5
Zirkonium	90·7	4·15	21·9
Niobium	94·2	6·47	14·5
Molybdän	95·9	8·64	11·1
Rhodium	103·05	12·10	9·5
Ruthenium	103·8	11·20	9·2
Palladium	106	11·40	9·3
Silber	107·94	10·47	10·3
Cadmium	112·1	8·65	13·0
Indium	113·7	7·42	15·3
Zinn	118·1	7·29	16·2
Antimon	120·3	6·71	17·9
Tellur	125·2	6·18	20·3
Jod	126·86	4·94	25·7
Lanthan	138·5	6·05	22·9
Cer	141·5	6·73	21·0
Didym	145	6·54	22·2
Tantal	182·8	10·78	17·0
Wolfram	184·0	19·13	9·6
Iridium	193·1	22·40	8·6
Platin	194·8	21·50	9·1
Gold	196·7	19·26	10·2
Osmium	200	22·48	8·9
Quecksilber	200·4	13·57	14·8
Thallium	204·1	11·86	17·2
Blei	206·9	11·37	18·2
Wismuth	208·0	9·82	21·2
Thorium	233	7·79	29·9
Uran	239	18·40	13·0

Die Zahlen sind meist einer von C. Schmidt gemachten Zusammenstellung der zuverlässigsten Werte entnommen.

Drittes Kapitel. Krystalle.

1. **Isotrope und nicht isotrope Körper.** [1]) Unsere bisherigen Betrachtungen bezogen sich ausschliesslich auf solche feste Körper, deren Eigenschaften nach allen Richtungen gleich sind, wie z. B. beim Glas oder Gussstahl. Schneidet man aus einem derartigen Körper in beliebiger Lage prismatische Stäbe, so findet man deren Ausdehnung, Wärmeleitung, Elasticität, Lichtbrechung u. s. w. stets vollkommen gleich. Körper von solcher Beschaffenheit nennt man isotrop.

Nun giebt es eine äusserst zahlreiche Klasse von festen Körpern, bei welchen eine derartige Übereinstimmung nicht stattfindet. Es soll hier nicht von solchen die Rede sein, deren Beschaffenheit zufällig oder gesetzmässig von Punkt zu Punkt wechselt; solche wären nicht homogen und sind daher von vornherein von der Betrachtung ausgeschlossen. Bei den hier zu besprechenden Körpern sind zwar die Eigenschaften an allen Punkten gleich, sie sind vom Ort nicht abhängig, wohl aber von der Richtung. Es ist einleuchtend, dass dies nur von Eigenschaften gelten kann, welche sich nach einer Dimension entwickeln, und nicht für solche, welche von den Dimensionen nicht abhängen. Das spezifische Gewicht gehört zu den letzteren; es wird daher in solchen Körpern nie verschieden sein können. Die obengenannten Eigenschaften gehören dagegen zu den ersteren und können mit der Richtung sich ändern. Körper, bei denen das der Fall ist, nennt man Krystalle. Prismen, welche beliebig aus einem Krystall geschnitten sind, werden daher im allgemeinen nicht gleiche Eigenschaften zeigen, sondern solche, die von der Lage des Prismas im Krystall abhängig sind; wohl aber werden zwei Prismen, welche in allseitig paralleler Lage aus dem Krystalle geschnitten sind, in jeder Beziehung übereinstimmen.

Die homogenen Stoffe zeigen ganz allgemein die Fähigkeit, wenn sie in den festen Aggregatzustand übergehen, krystallinische Form, die sich äusserlich durch ebene, regelmässig angeordnete Begrenzungsflächen verrät, anzunehmen. Wir haben daher allen Grund, diese Anordnung der

---

[1]) Vielfach benutzt wurde P. Groth, Physikalische Krystallographie, Lpz. 1876

kleinsten Teilchen für die eigentlich gesetzmässige zu halten. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, dass die geometrische Untersuchung der Gebilde, welche durch gesetzmässige Gruppierung von Punkten hervorvorgebracht werden, zu eben denselben Formen führt, welche in der Natur an Krystallen beobachtet worden sind.

2. **Die Grundgesetze der Krystallographie.** Von den Erscheinungen, welche durch die Grundeigenschaft der Krystalle, nach verschiedenen Richtungen sich verschieden zu verhalten, hervorgerufen werden, ist am längsten bekannt, weil am meisten in die Augen fallend, die Regelmässigkeit ihrer äusseren Gestaltung. Dieselbe hat schon in frühester Zeit die Neugier und die Spekulation angeregt; die erste Stufe ihres Verständnisses wurde indessen erst 1669 von Nicolaus Steno[1]) gewonnen, welcher erkannte, dass bei aller Mannigfaltigkeit des Umrisses der Begrenzungsflächen bei den verschiedenen Exemplaren derselben Krystallspezies doch die Winkel, unter welchen die Ebenen zusammenstossen, stets dieselben bleiben. Diese Konstanz der Flächenwinkel wurde später von Romé de l'Isle (1783) mit Hülfe des inzwischen erfundenen Anlegegoniometers in weitem Umfange bestätigt.

Um dieselbe Zeit (1781 bis 1801) wurde eine Beziehung zwischen verschiedenen Winkeln desselben Krystalls von Hauy entdeckt und durch die Theorie der Decrescenzen dargestellt. Indem Hauy sich den Krystall aus regelmässig gelagerten Teilchen aufgebaut dachte, zeigte er wie man aus einer gegebenen Fläche, die einen solchen Körper begrenzt, durch gesetzmässiges Weglassen bestimmter Teilchen andere Flächen entwickeln kann, die dieselbe Lage haben, wie solche, die am Krystalle wirklich auftreten. Als Folge dieser Betrachtungsweise ergaben sich einfache rationale Beziehungen der durch diese Flächen bestimmten Dimensionen, die später als Gesetz der rationalen Axenschnitte formuliert worden sind.

Ihre heutige Gestaltung verdankt die Krystallographie wesentlich den Forschungen von Weiss, welcher seit 1809 die Beziehung der Krystallformen auf bestimmte Hauptrichtungen, die Axen, einführte und dadurch eine einfache und strenge Systematik der verschiedenen Formen begründete. Ferner stellte er den Satz auf, dass alle Flächen eines Krystalls miteinander im Zonenverbande stehen. Unter einer Zone wird bekanntlich eine Schar von Krystallflächen verstanden, welche alle einer Geraden parallel sind; das Zonengesetz besagt, dass sämtliche

---

[1]) Die historischen Notizen entnehme ich Quenstedt, Grundriss der Krystallographie. Tübingen 1873.



Flächen eines Krystalls sich geometrisch aus einer Grundform ableiten lassen, ohne dass neue Konstanten eingeführt werden.

Das Gesetz von Hauy, welches sich unter Benutzung der Axen so aussprechen lässt, dass alle Flächen eines Krystalls, wenn man sie durch einen Punkt einer Axe gelegt denkt, von den anderen Axen Stücke abschneiden, die untereinander in einfachen rationalen Verhältnissen stehen, steht zu dem Zonengesetze von Weiss in der Beziehung, dass beide sich gegenseitig mit geometrischer Notwendigkeit bedingen. Ein System von Flächen, die im Zonenzusammenhange stehen, muss notwendig seine Axen in rationalen Verhältnissen schneiden, und umgekehrt bewirken rationale Verhältnisse der Axenschnitte stets einen Zonenzusammenhang, der freilich nicht immer vollständig zu sein braucht. Wir verdanken die Erkenntnis, dass beide Gesetze Ausdrücke einer und derselben Thatsache sind, dem Mathematiker F. Neumann.

Als drittes Grundgesetz der Krystallographie ist endlich das gleichfalls von Hauy 1815 aufgestellte Symmetriegesetz zu nennen, nach welchem gleichartige Teile einer Krystallgestalt bei eintretenden Kombinationen gleichartige Veränderungen erleiden. In dieser Form ist indessen nur ein geringer Teil der Bedeutung dieses Gesetzes zur Geltung gebracht. Erst in neuerer Zeit ist mit dem Fortschritte des Studiums der physikalischen Eigenschaften der Krystalle die Erkenntnis gereift, dass das Prinzip der Symmetrie in seiner stufenweisen Entfaltung das innere Wesen der Krystalle beherrscht, von dem die Begrenzung nur ein Ausdruck ist. Durch V. von Lang ist dann diese Erkenntnis zuerst allgemein ausgesprochen worden,[1]) eine sehr anschauliche Darlegung derselben findet sich in der oben erwähnten „physikalischen Krystallographie“ von P. Groth. Inhalt und Bedeutung des Gesetzes werden am besten an der Entwicklung der Krystallsysteme auf Grundlage desselben erkannt.

3. **Theorie der Krystallstruktur.** Die oben mitgeteilten Gesetze der äusseren Ausbildung krystallisierter Stoffe haben unmittelbar nach ihrer Erkenntnis zu hypothetischen Anschauungen geführt, welche zur Erklärung derselben dienen sollten. Schon Huyghens zeigte, wie man die Rhomboeder des Kalkspates aus an einander gelegten zweiaxigen Ellipsoiden aufbauen kann, und Hauy bildete eine noch weitergehende Anschauungsweise völlig aus, indem er alle Krystalle aus prismatischen Grundgestalten durch vollkommene Aneinanderlagerung ableitete. Seine Krystallsysteme wurden nach der Form jener Primitivgestalt benannt, sie fallen mit den jetzt erkannten Systemen zum Teil zusammen.

[1]) Lehrb. der Kryst. Wien 1866, p. 99.

Gegen die atomistische Auffassung Hauys machte Weiss, der Entdecker des Zonengesetzes, seine dynamische geltend, nach welcher die Formen aus dem Konflikte der nach verschiedenen Richtungen verschieden wirkenden Krystallkräfte hervorgegangen sind. Indessen wirkte die Ausbildung der Atomtheorie in der Chemie doch so kräftig auf die Krystallographie ein, dass die späteren Theorien, soweit sie nicht rein mathematisch-formaler Natur waren, sich ausschliesslich auf atomistischer Grundlage entwickelten.

Die physikalischen Eigenschaften starrer Körper lassen sich atomistisch nur erklären, wenn man nicht, wie Hauy that, die Materie den Raum vollständig erfüllend ansieht, sondern zwischen den einzelnen Partikeln Zwischenräume voraussetzt, welche sich bei den Volum- und Formänderungen durch mechanische Einwirkung wie durch Temperaturänderungen vergrössern oder verkleinern. Damit aber fällt die Notwendigkeit fort, den Partikeln bestimmte Primitivformen zu geben und man hat nur nach der gesetzmässigen Anordnung von Massenpunkten im Raume zu fragen.

Das Problem wird auf diese Weise ein rein geometrisches und ist auch vorwiegend von Mathematikern bearbeitet worden. Es sind hier die Namen Frankenheim,[1]) Bravais,[2]) Möbius[3]) und insbesondere Sohncke[4]) zu nennen. Letzterer hat sich wiederholt mit der vorliegenden Aufgabe beschäftigt und ist zuletzt zu einer ganz allgemeinen und umfassenden Darstellung gelangt. Ich gebe nachstehend eine ältere Entwickelung Sohnckes mit Benutzung der Darstellung Frankenheims wieder, die vor der neueren den Vorzug besserer Anschaulichkeit hat, und vervollständige sie zum Schlusse durch die neueren Ergebnisse desselben Autors.

Man denke sich ein System von Punkten im Raume, welches der Bedingung entspricht, dass die Anordnung desselben um jeden beliebigen Punkt die gleiche ist, wie um jeden anderen. Verbindet man einen Punkt mit einem benachbarten, so wird diese Gerade, beiderseits verlängert, in gleichen Entfernungen immer wieder einen Punkt treffen, da nach der Voraussetzung der dritte Punkt zum zweiten ebenso liegen muss, wie der zweite zum ersten; die Gerade wird also eine unendliche Reihe äquidistanter Punkte verbinden. Zieht man von demselben ersten Punkte zu einem anderen benachbarten wieder eine Gerade, so gilt für diese das

---

[1]) Crelles Journ. 8, 172. 1832 und Pogg. 97, 337. 1856. [2]) Liouville, Journ. des Math. 14, 137. 1849. [3]) Verh. d. sächs. Ges. der Wiss. 1849, 65. [4]) Pogg. 132, 75. 1867; ib. Erg. 7, 337. 1876. Wied. 16, 489. 1882 und ein besonderes Werk, Theorie der Krystallstruktur, Lpz. 1879, das mir nicht zugänglich ist.



Gleiche. Ebendasselbe gilt aber auch für jede Parallele zur ersten Geraden, die man durch einen Punkt der zweiten zieht und umgekehrt. Die beiden Scharen von Parallelen, die man durch diese Konstruktion erhält, liegen in einer Ebene und ihre Durchschnitte enthalten alle Punkte, welche zum System gehören können. Die für Krystalle charakteristische Anordnung führt also in der Ebene zunächst auf zwei Scharen äquidistanter Parallelen, die unter irgend einem Winkel sich schneiden. Fügt man die Bedingung hinzu, dass die beiden bestimmenden Geraden von dem Ausgangspunkte zu den beiden zunächstliegenden Punkten gezogen werden, so lässt sich beweisen, dass der Winkel zwischen 60° und 90° liegen muss.

Ziehen wir weiter eine dritte Gerade zu einem nicht in der Ebene liegenden nächstbenachbarten Punkte, so gilt für diese und für jede durch einen Punkt in der Ebene gezogene Parallele wiederum das oben Gefundene. Die Gesamtheit der gesetzmässig möglichen Punkte ordnet sich somit in den Durchschnittspunkten von drei Scharen paralleler äquidistanter Ebenen an, für deren Winkel das oben Gesagte gleichfalls gilt. Wird keine weitere Bestimmung getroffen, so haben wir den Fall geringster Symmetrie, das asymmetrische System.

Wenn wir nun die weitere Bedingung hinzufügen, dass eine Symmetrieebene vorhanden sein soll, so muss diese jedenfalls senkrecht zu der von zwei Punktreihen bestimmten Ebene stehen und den Winkel derselben halbieren, da anders nicht die Bedingung der Symmetrie, d. h. die Bedingung, dass jenseits der Symmetrieebene die Anordnung das Spiegelbild der diesseits befindlichen darstellt, zu erfüllen ist. Ferner müssen die beiden Parallelenscharen in der Ebene auch in bezug auf Entfernung übereinstimmen. Denn denkt man sich die eine Schar in der Ebene bis zu ihrem Durchschnitte mit der Symmetrieebene gezogen, so erfordert die Schar ihr Spiegelbild auf der anderen Seite, und verlängert man die Parallelen beiderseits unbegrenzt, so ist das Netz in der Ebene endgültig festgestellt. Wir kommen also zum Schluss, dass eine Symmetrieebene in einer dazu senkrechten Ebene ein Punktnetz mit rhombischer Masche bedingt, die Symmetrieebene geht durch eine Diagonale. Was nun die Punkte ausserhalb der Ebene betrifft, so soll zunächst in Erinnerung gebracht werden, dass jede Ebene, die parallel der eben betrachteten durch einen solchen Punkt gelegt wird, genau dieselbe Punktanordnung enthalten muss, wie diese. Wir können dies zweite Punktsystem also erhalten, wenn wir das erste parallel sich selbst um irgend eine Grösse verschieben. Dabei muss aber dem Gesetz der Symmetrie Genüge geschehen. Da nun durch die Spiegelung die Zahl der

Punkte sich verdoppeln würde, wenn die Verschiebung willkürlich geschähe, so muss diese so ausgeführt werden, dass die ursprünglichen Punkte und ihre Spiegelbilder zusammenfallen, d. h. man muss das System so verschieben, dass jeder Punkt sich in einer zur Symmetrieebene parallelen Geraden bewegt. Die Projektion der Punkte ausserhalb der Ebene muss also in die Diagonale der Rhomben fallen, durch welche die Symmetrieebenen gehen. Man erlangt also als Grundform des Raumgitters ein Parallelepipedon mit rhombischer Basis, von dem je zwei angrenzende Seitenflächen gleiche Neigung zur Basis haben. Zieht man die Diagonalen der Basis und verbindet ihren Durchschnittspunkt mit dem entsprechenden Punkte der Gegenfläche, so hat man ein Axensystem, in welchem sich die Axen zweimal unter rechten, einmal unter schiefen Winkeln schneiden. Damit ist aber das monosymmetrische oder monokline System charakterisiert.

Man kann die Symmetrie in der Ebene noch auf eine zweite Art erzielen, indem man nämlich eine Schar der Punktreihen senkrecht zur Symmetrieebene und die andere mit beliebig verschiedenen Abstand parallel derselben anordnet. Der Beweis, dass diese Anordnung nichts wesentlich von der ersten Verschiedenes ergiebt, mag, als zu weit führend, hier unterbleiben.

Wir wollen nur annehmen, es existiere noch eine zweite Symmetrieebene. Dann muss dieselbe eine dritte hervorrufen, welche ihr Spiegelbild in der ersten ist; das Spiegelbild der ersten Symmetrieebene in der zweiten bedingt eine vierte. Jede der neuen Symmetrieebenen bedingt wiederum drei weitere und so fort. Eine willkürliche Lage zweier Symmetrieebenen ruft also unendlich viele neue hervor, die alle durch dieselbe Gerade gehen, führt also auf eine Unmöglichkeit. Wir müssen also spezielle Lagen aufsuchen, in welchen die Zahl der Symmetrieebenen endlich bleibt; dies findet statt, wenn der Winkel $\frac{180^0}{n}$ beträgt, wo n eine ganze Zahl ist.

Wir nehmen zunächst $n = 2$; dann schneiden sich beide Ebenen unter rechten Winkeln. Beide müssen aus den oben ausgesprochenen Gründen senkrecht auf einem ebenen Punktnetz stehen. Die Punktreihen dieses Netzes müssen gegen beide senkrechte Ebenen symmetrisch sein; diese Bedingung aber lässt sich erfüllen, indem entweder die Punkte Rhomben bilden, durch deren beide Diagonalen die Symmetrieebenen gehen, oder indem die Punktreihen senkrecht zu einander und parallel den Symmetrieebenen angeordnet sind. Die Masche des Netzes ist also rhombisch oder rechteckig. Die Punkte des parallelen Netzes können

ebenfalls zwei Lagen haben: entweder liegen sie gleichzeitig in beiden Symmetrieebenen, d. h. senkrecht über den unteren Punkten, oder senkrecht über den Diagonaldurchschnitten. In beiden Fällen findet dies ebenso über wie unter der betrachteten Ebene statt, und diese erweist sich demgemäss gleichfalls als eine Symmetrieebene. Diese Darlegung gilt ebenso für jedes System von mehr als zwei Symmetrieebenen, welche gleichzeitig durch dieselbe Gerade gehen, und wir können daher allgemein aussprechen: Zwei oder mehrere Symmetrieebenen, die sich in einer Geraden schneiden, bedingen eine neue Symmetrieebene senkrecht dazu.

Kehren wir nun zu den gefundenen Netzen und Raumgittern zurück. Im Falle die Punkte in der Parallelebene senkrecht über den Mitten der Diagonalen liegen, liegen die Punkte der dritten Ebene wieder senkrecht über den Punkten der ersten, wir können daher solche Systeme als Kombinationen zweier in einander gestellter senkrechter Raumgitter betrachten. In allen Fällen gelangen wir zu drei auf einander senkrechten Axen, welche ungleichwertig sind; es ist dies die Charakteristik des rhombischen Systems.

Die zweite Symmetrieebene mag nun durch $n = 3$ bestimmt werden, der Winkel wird 60°. Es tritt alsbald eine dritte zur ersten und zweiten gleichfalls unter 60° stehende dazu, die alle senkrecht auf der ursprünglichen Punktebene stehen und gleichwertig sind. Die einzig mögliche Anordnung der Punkte in der Grundebene ist die in drei Scharen von Punktreihen, die je einer der Symmetrieebenen parallel sind; die Punkte bilden Rhomben von 60° und 120°. Die Parallelebene kann ihre Punkte wieder entweder senkrecht über denen der ersten Ebene oder senkrecht über der Mitte der Rhomben haben; im letzteren Falle befinden sich die Punkte der dritten Parallelebene senkrecht über denen der ersten. Aus den gleichen Gründen, wie beim vorigen Systeme ist auch hier die ursprüngliche Ebene eine Symmetrieebene, so dass das System deren vier hat, drei unter 60°, durch eine Gerade gehend, und die vierte senkrecht zu dieser Geraden. Die Axen werden durch die Durchschnitte der vier Symmetrieebenen bestimmt, und wir haben das hexagonale System mit drei gleichwertigen Axen in einer Ebene unter 60° und einer dazu senkrechten vierten.

Für $n = 4$ tritt eine zweite Symmetrieebene unter 45° gegen die erste auf. Beide rufen zwei weitere Symmetrieebenen hervor, welche senkrecht zu beiden vorhandenen stehen und ihnen gleichwertig sind; wir haben also vier, die alle durch dieselbe Gerade gehen, und von denen je zwei senkrecht stehende gleichwertig sind, die benachbarten unter 45°

stehenden sind es jedoch nicht. Die Anordnung der Punkte in der Ebene kann nur quadratisch sein, auch ist natürlich die Grundebene, zu welcher die vier Symmetrieebenen senkrecht stehen, gleichfalls eine Symmetrieebene. Die Lage der Punkte in den parallelen Ebenen wird durch dieselben Überlegungen bestimmt wie früher. Das System hat fünf Axen, von denen vier in einer Ebene liegen und abwechselnd gleichwertig sind, während die fünfte dazu senkrecht steht. Gewöhnlich beachtet man von den vier ersten nur zwei senkrecht stehende und gleichwertige und betrachtet die beiden anderen als sekundäre. Das System heisst das quadratische.

Setzt man $n = 5$ oder grösser, so findet man, dass eine solche Zahl von Symmetrieebenen sich nicht verwirklichen lässt. Oben wurde erwähnt, dass der Winkel, welchen die von einem Punkt zu den beiden nächsten gezogenen Geraden einschliessen, nicht unter 60° herabgehen kann, während fünf oder mehr Symmetrieebenen dies bedingen würden, sie sind also nicht möglich. Es bleibt nur noch ein einziger Schritt zu thun übrig, um den äussersten Grad von Regelmässigkeit zu erreichen. Dazu muss man die fünfte Symmetrieebene des quadratischen Systems mit zwei anderen gleichwertig machen; man hat dann drei gleichwertige, unter sich senkrechte Hauptsymmetrieebenen, wozu noch im ganzen sechs gewöhnliche treten. Von den entsprechenden neun Axen werden gewöhnlich nur die drei zu einander senkrechten und gleichwertigen Hauptaxen in Betracht gezogen. Wir haben das reguläre System.

Die gefundenen sechs Systeme lassen sich weiter in drei Klassen ordnen, die durch die Zahl der Hauptaxen gekennzeichnet sind. Mit letzteren Namen bezeichnen wir solche Axen, um welche wir den Krystall weniger als 180° drehen können, um ihn mit sich selbst zur Deckung zu bringen. Beim asymmetrischen, monosymmetrischen und rhombischen System ist eine Hauptaxe nicht vorhanden; sie bilden die erste Klasse. Zur zweiten gehört das hexagonale und das quadratische System mit einer Hauptaxe, zur dritten endlich das reguläre mit drei Hauptaxen.

In neuerer Zeit hat Sohncke, wie schon erwähnt, die obige Betrachtungsweise durch eine andere ersetzt, in welcher die beschränkende Annahme, die hier stillschweigend gemacht war, nämlich dass alle Krystallelemente parallel liegen, fallen gelassen und durch die allgemeinere ersetzt wurde, dass um jedes Element die anderen übereinstimmend gestellt sind. Dieselben brauchen dann nicht parallel zu sein, sondern können z. B. auch abwechselnd senkrecht zu einander stehen. Die Erkenntnis, das in der früheren Darstellung eine Beschränkung lag, führt Sohncke auf Chr. Wiener zurück.

Das Ergebnis der verallgemeinerten Betrachtungsweise wurde unter Benutzung und Erweiterung einer von C. Jordan ausgeführten kinematischen Untersuchung gewonnen. Es fanden sich auf diesem Wege zu den oben abgeleiteten Raumgittern noch zahlreiche andere gesetzmässige Punktanordnungen, die zu jenen in der Beziehung stehen, dass sie durch Ineinanderstellen mehrerer kongruenter Raumgitter erhalten werden können. Unter den so erhaltenen Gebilden befinden sich zahlreiche, welche die hemiedrischen Verhältnisse, ja sogar die Drehung der Polarisationsebene in Krystallen (s. w. u.) ungezwungen erklären. Ich kann auf eine Darstellung dieser interessanten Verhältnisse nicht eingehen; ist doch die Zahl gesetzmässiger Punktanordnungen, zu welchen der Verfasser gelangt, nicht kleiner als 66. Doch soll betont werden, dass die Anwendung der Theorie auf spezielle Fälle, den Krystallhabitus bestimmter Stoffe, ausserordentlich weitgehende Aufschlüsse verspricht.

4. **Andere Ableitung der Krystallsysteme.** Das soeben gefundene Ergebnis ist indessen keineswegs von den gemachten Annahmen abhängig; es lässt sich ein vollkommen übereinstimmendes auch auf ganz abweichenden Wegen gewinnen. Abgesehen von den Deduktionen, welche sich nur auf die äussere Begrenzung beziehen und die daher in das eigentliche Wesen der krystallinischen Beschaffenheit nicht eindringen, haben sich dieselben Krystallsysteme auch aus der Untersuchung der gesetzmässigen Anordnung physikalischer Eigenschaften gewinnen lassen.

Ich teile hier die Ergebnisse einer Entwickelung der Elasticitätsverhältnisse mit, welche im Anschluss an Kirchhoff von H. Aron[1]) durchgeführt worden ist. Indem derselbe die allgemeine Gleichung der Elasticität solcher Systeme, in denen diese nur von der Richtung, nicht von den Koordinaten des Ortes abhängt, stufenweise spezialisierte, gelangte er zu folgenden Schlüssen, die ich unter Verzicht auf die Einzelheiten der Rechnung hier wiedergebe.

Im allgemeinsten Falle werden sich drei Richtungen maximaler, minimaler und mittlerer Elasticität aufstellen lassen, die sich unter irgend welchen, von Fall zu Fall verschiedenen Winkeln schneiden. Wir haben es mit dem geringsten Grade von Regelmässigkeit zu thun, der überhaupt mit der krystallinischen Beschaffenheit verträglich ist, und nennen das entsprechende System das asymmetrische. Seine Flächen werden sich, da kein Wert der Elasticität in irgend einer Richtung einen gleichen Wert nach einer anderen bedingt, nur einzeln oder als parallele Flächenpaare vorfinden.

---

[1]) Wied. 20, 272. 1883.

Eine höhere Stufe von Regelmässigkeit erlangen wir durch die Einführung einer Symmetrieebene. Wir setzen die Bedingung, dass jedem Werte der Elasticität in einer Richtung ein gleicher entspricht, dessen Richtung in der Normalebene, welche durch die betrachtete Richtung auf die Symmetrieebene gefällt wird, unter gleichem Winkel wie die erste gelegen ist. Die Symmetrieebene spaltet somit überall den unbegrenzten Krystall in zwei Hälften, die sich wie Gegenstand und Spiegelbild verhalten. Das System heisst das monosymmetrische.

Nimmt man noch eine zweite Symmetrieebene an, so findet der Verfasser, dass alsdann der Körper rings um die Schnittlinie beider Ebenen isotrop sein müsse, ausser in einigen bestimmten Lagen der beiden Ebenen gegen einander. Eine derselbe ist die senkrechte. Führt man die entsprechenden Werte ein, so ergiebt sich, wie schon Kirchhoff fand, dass die zweite senkrechte Symmetrieebene ein dritte bedingt, die zu den beiden vorhandenen gleichfalls senkrecht steht. Die drei Ebenen sind indessen nicht gleichwertig, d. h. die Anordnung bleibt nicht identisch, wenn man den Krystall so um 90° dreht, dass die Symmetrieebenen wieder parallel werden. Das System heisst das rhombische.

Eine zweite Lage der zweiten Symmetrieebene ist unter n60° gegen die erste, wo n eine ganze Zahl ist. Dieselbe bedingt im allgemeinen eine dritte, welche gleichfalls durch den Durchschnitt der beiden ersten unter 60° Neigung geht, sowie eine vierte, welche zu den ersten dreien senkrecht steht.[1]) Die drei erstgenannten Symmetrieebenen sind gleichwertig, so dass der Krystall durch eine Drehung von n60° um ihre Durchschnittsgerade immer wieder in identische Lagen kommt. Man nennt die Durchschnittsgerade eine Hauptaxe und die dazu senkrechte vierte Symmetrieebene eine Hauptsymmetrieebene.

Die letzte mögliche Lage der zweiten Symmetrieebene ergiebt sich unter 45° gegen die erste geneigt. Dadurch wird gleichzeitig das Auftreten von zwei weiteren Symmetrieebenen bedingt, welche senkrecht zu den beiden ersten durch deren Durchschnittslinie gehen; ferner erscheint eine fünfte senkrecht zu den vier ersten. Von den vier unter je 45° zu einander stehenden Ebenen sind je zwei senkrecht zu einander stehende gleichwertig, so dass man den Krystall um die gemeinsame Durchschnittsgerade, die gleichfalls den Charakter einer Hauptaxe trägt, um je 90° drehen kann, ohne seine Beziehungen zu ändern. Die zur Hauptaxe senkrechte fünfte Symmetrieebene ist gleichfalls eine Hauptsymmetrieebene. Das System heisst das quadratische.

[1]) Die interessanten Ergebnisse über das näherliegende Auftreten rhomboedrischer Formen müssen als zu weit führend hier übergangen werden.



Als Grenzfall der höchsten Regelmässigkeit ist endlich der Fall anzusehen, dass im rhombischen System alle drei Symmetrieebenen gleichwertig werden, wie im quadratischen es zwei davon geworden sind. Alsdann werden die drei senkrechten Durchschnittsgeraden sämtlich Hauptaxen, und man kann das System durch eine Drehung von 90° um jede derselben in identische Lagen bringen. Zu den drei Hauptsymmetrieebenen treten dann noch sechs gewöhnliche. Das System heisst das reguläre.

Die genannten sechs Systeme sind die einzig möglichen, da andere Durchschnitte zweier Symmetrieebenen stets dazu führen, dass noch unendlich viele weitere auftreten, also das System um die Hauptaxe isotrop wird.

5. **Deduktion der krystallographischen Grundgesetze.** Aus der oben entwickelten Theorie der Krystallstruktur lassen sich die Grundgesetze der Krystallographie ohne Schwierigkeit deduzieren. Das erste, die Konstanz der Neigungswinkel betreffend, folgt ohne weiteres aus der Grundannahme und bedarf keiner Erörterung. Ebenso hat das dritte, das Symmetriegesetz, uns den Leitfaden zur Deduktion der Systeme gegeben und ist somit ein Bestandteil der Theorie.

In bezug auf das Gesetz der rationalen Axenschnitte und das gleichwertige des Zonenzusammenhanges bedarf es einer Annahme über die Natur der Krystallflächen. Wodurch werden dieselben bestimmt? Die natürlichste Vermutung ist, dass als Krystallflächen solche Ebenen auftreten können, welche durch drei und daher auch durch unzählige Punkte des Raumgitters gehen, wobei die weitere Annahme hinzugefügt werden mag, dass eine Fläche um so leichter sich bildet, je dichter in ihr die Punkte liegen. Somit werden diejenigen Flächen, welche durch die nächstgelegenen Raumpunkte gehen, die häufigsten und grössten sein; sie bilden die Grund- oder Primitivform. Legt man die Axen in Punktreihen, was immer möglich ist, so kann man ohne weiteres einsehen, dass dieselben nur in Punkten von irgendwelchen Krystallflächen, die ja ihrerseits auch durch Punkte gehen müssen, geschnitten werden können; da nun die Punkte in jeder Axe äquidistant sind, so können die Axenschnitte unter sich nicht anders als in rationalen Verhältnissen stehen. Die Zonen ihrerseits sind Punktreihen; da die Krystallflächen sich nicht anders als in solchen schneiden können, so ist auch die Notwendigkeit des Zonenzusammenhanges evident.

Ich kann auf krystallographische Einzelheiten, die Ableitung der hemiedrischen Formen u. dgl., nicht eingehen und muss deshalb auf die oben citierten Originalarbeiten verweisen; ich will den Gegenstand mit einer Bemerkung abschliessen. Die Entwickelungen der beiden vorigen

Paragraphen stimmen so völlig überein, obwohl die Prämissen scheinbar ganz verschieden sind, dass man einen inneren Zusammenhang vermuten muss. Derselbe besteht in der That. In der Darstellung des § 4 waren die Richtungen stets ausschlaggebend und die speziellen Werte der Distanzen ohne Belang. Das führt dazu, die Entwickelung nicht für die räumlichen Punktgebilde allein gelten zu lassen. Die Distanzen können Werte irgend einer Eigenschaft darstellen, welche nur von der Richtung abhängen, und die angestellte Betrachtung erschliesst uns deren Symmetrieverhältnisse in allgemeiner Weise. Somit ist es natürlich, dass der Spezialfall der Elasticität, welcher vorher gesondert behandelt wurde, dieselben Ergebnisse liefern musste, wie die Betrachtung der gesetzmässigen Punktgebilde.

Es mag hier noch hinzugefügt werden, dass diese Überlegung die naheliegende Verwertung der molekularen Theorie der Krystallstruktur als Beweis für die Wirklichkeit molekularer Beschaffenheit der Krystalle unstatthaft erscheinen lässt. Die Betrachtung der Elasticitätsverhältnisse, welche keineswegs eine molekulare Struktur mit Notwendigkeit bedingen, sondern formal ebenso gut kontinuierlichen Mitteln zugeschrieben werden können, zeigt, dass das Massgebende für die erhaltene Übereinstimmung nicht in der Annahme der Punktanordnung, sondern in der Entwickelung derselben nach Symmetrieebenen liegt. Wohl aber behauptet auch hier die molekulare Betrachtungsweise ihren stets bewährten Vorzug unmittelbarer Anschaulichkeit, vermöge deren sie dieselben Ergebnisse, wie andere Methoden, auf unvergleichlich einfachere und daher überzeugendere Weise liefert.

6. **Die geometrischen Formen der Krystalle.** Auf Grundlage der vorstehend entwickelten Symmetrieverhältnisse ist es nun leicht, einen Überblick über die möglichen Krystallformen zu gewinnen. Indem ich bezüglich der Einzelheiten auf die zahlreichen Lehrbücher der Krystallographie verweise, begnüge ich mich hier mit der Darstellung der wichtigsten Verhältnisse.

Jede Fläche wird im allgemeinen jede Axe des Systemes in einem Punkte schneiden. Die drei Abschnitte auf den Axen x, y, z seien mit a, b, c bezeichnet; dann gilt, wie aus der analytischen Geometrie bekannt ist, für die fragliche Ebene die Gleichung $\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 1$. Von den drei Konstanten a, b, c sind nie die absoluten Werte gegeben, da am Krystalle die Fläche nur der Richtung nicht aber dem Orte nach bestimmt ist; man kann daher einen der drei Werte beliebig annehmen und setzt gewöhnlich $b = 1$. Die Grössen a, b, c nennt man die Parameter

der Fläche; statt derselben benutzt man häufig ihre reciproken Werte oder die Faktoren der Koordinaten x, y, z in der Gleichung der Ebene $\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 1$.

Zählt man die Axen von ihrem gemeinsamen Durchschnittspunkte nach einer Richtung positiv, nach der anderen negativ, so werden im allgemeinen acht Flächen möglich sein, deren Parameter gleiche absolute Werte mit verschiedenen Zeichen haben, nämlich:

a	b	c	—a	b	c
a	b	—c	—a	b	—c
a	—b	c	—a	—b	c
a	—b	—c	—a	—b	—c

Diese acht Flächen umschliessen (wenn die Grössen abc endliche Werte haben), eine oktaedrische geschlossene Form, deren Symmetrieverhältnisse von denen des Axensystems abhängen. An einem Krystall trifft man meist mehrere derartige Formen an; eine von ihnen wählt man als Grundform deren Parameter a, b, c oder einfacher a, 1, c das Verhältnis der Axen des fraglichen Krystalls darstellen.

Jede andere, an demselben Krystall auftretende Fläche muss nun nach dem Hauyschen Gesetz der rationalen Axenschnitte darstellbar sein durch eine Gleichung von der Form $\frac{x}{\mu a} + \frac{y}{\nu b} + \frac{z}{\pi c} = 1$, wo μ, ν, π einfache ganze Zahlen sind. Dies ist die exakte Form des oben (S. 634) angedeuteten Grundgesetzes der Krystallographie. Dasselbe steht zu der molekularen Theorie der Krystallstruktur in derselben Beziehung, in welcher das Gesetz der multiplen Proportionen zur Atomtheorie steht, und hat auch die entsprechende veranschaulichende Erklärung (S. 636) erhalten. Auch ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass eine weitere Ausbildung dieser Anschauungen zu ähnlichen bedeutungsvollen Konsequenzen führen wird, wie sie die Ausbildung der atomistischen Hypothese für die Massenverhältnisse der chemischen Verbindungen ergeben hat. Der neueren Form, welche Sohnckes Theorie der Krystallstruktur angenommen hat, wird vermutlich die Entwicklung dieser Folgerungen vorbehalten sein.

Schreibt man die Gleichung $\frac{x}{\mu a} + \frac{y}{\nu b} + \frac{z}{\pi c} = 1$ in der Form $\nu\pi \frac{x}{a} + \mu\pi \frac{y}{b} + \mu\nu \frac{z}{c} = \mu\nu\pi$, so nennt man die Grössen $\nu\pi$, $\mu\pi$ und $\mu\nu$ die Indices der fraglichen Fläche in bezug auf die Grundform. Dieselben sind ebenfalls einfache rationale Zahlen, da ihre Faktoren solche sind.

Man benutzt sie nach dem Vorgange Whewells zur Bezeichnung der Krystallformen, indem man sie in Klammern setzt. So bedeutet (111) die Grundform, (213) eine Form, deren Flächen der Gleichung $\frac{x}{\frac{1}{2}a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{\frac{1}{3}c} = 1$ entsprechen, wobei wieder die acht durch den Wechsel der Vorzeichen möglichen Flächen gemeint sind.

Ist eine Fläche einer Axe parallel, so wird der entsprechende Abschnitt der Axe unendlich und der Index Null. Eine Form mit dem Zeichen (210) z. B. hat lauter Flächen, welche der Z-Axe parallel sind. Solche Formen sind ungeschlossene, d. h. sie begrenzen keinen endlichen Teil des Raumes, ausgenommen im regulären System und in einzelnen Fällen des quadratischen.

7. **Das reguläre System.** Da alle drei Axen des regulären Systems gleichwertig sind ($a = a = a$), so sind alle Formen desselben dadurch charakterisiert, dass so viel Flächen in jedem Oktanten auftreten, als Permutationen der drei ganzen rationalen Faktoren $\mu\nu\pi$ möglich sind, welche die multiplen Längen der Axen angeben, die von der fraglichen Form geschnitten werden. Das allgemeinste Axenverhältnis $\mu a : \nu a : \pi a$ lässt sich, da alle Krystallflächen parallel sich selbst verschoben werden können, zurückführen auf $m : n : 1$, wo m und n nicht mehr ganze, wohl aber rationale Zahlen sind; die allgemeinste Krystallform wird also dem Axenverhältnis $ma : na : a$ entsprechen und das Zeichen (hkl) haben, wenn $h : k : l = \frac{1}{\mu} : \frac{1}{\nu} : \frac{1}{\pi}$ ist.

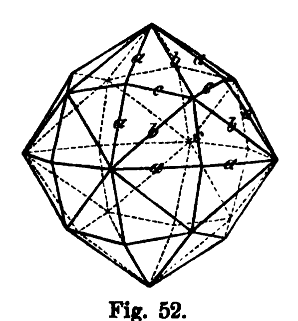


Fig. 52.

Die Zahl der Flächen dieser Form wird gefunden, indem man die drei Axenverhältnisse permutiert, was sechsmal möglich ist[1]) und den erhaltenen Permutationen auf jede möglich Art das Plus- und Minuszeichen giebt, was acht Fälle, den acht Oktanten entsprechend, ergiebt. Im ganzen erhält man also 48 Flächen. Die Form heisst das Hexakisoktaeder; für den Fall $3a : \frac{3}{2}a : a$, dessen Symbol (123) ist, zeigt Fig. 52 den Körper.

Durch stufenweise Vereinfachung erhält man aus demselben alle übrigen möglichen regulären Formen. Setzt man zunächst zwei Axenverhältnisse gleich, $ma : ma : a$ oder (hll), so giebt es nunmehr drei Flächen in jedem Oktanten und somit 24 Flächen an der ganzen Form.

---

[1]) mnl, mln, nml, nlm, lmn, lnm.

Dieselbe heisst Ikositetraeder; der Fall 3a:3a:a oder (311) findet sich beistehend abgebildet (Fig. 53).

Werden zwei Axen der Einheit gleich, während die dritte grösser ist, ma:a:a oder (hhl), so entsteht wiederum ein Vierundzwanzigflächner. Die Form desselben zeigt Fig. 54 für den Fall 2a:a:a oder (221), er heisst Triakisoktaeder oder Pyramidenoktaeder.

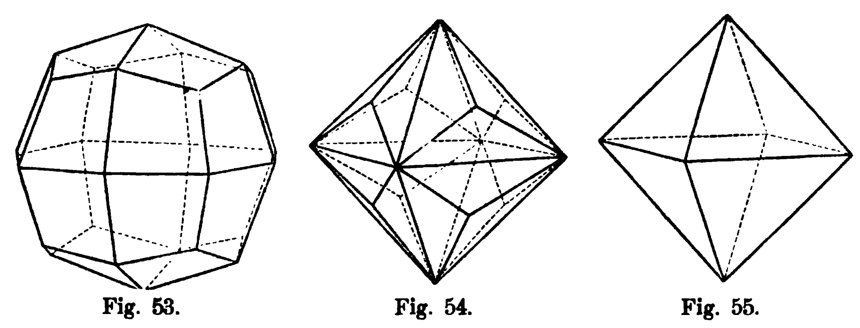


Fig. 53. Fig. 54. Fig. 55.

Der einfachste Fall wird endlich erhalten, wenn alle drei Axen in der Einheit geschnitten werden, a:a:a oder (111). Die Gestalt enthält nur eine Fläche in jedem Oktanten, also im Ganzen deren acht; es ist das reguläre Oktaeder (Fig. 55), von dem es keine verschiedenen Fälle giebt.

Ausser den genannten Formen existieren noch solche, bei denen die Flächen einer oder zwei Axen parallel gehen. Bei denselben wird die parallele Axe gleichsam in der Unendlichkeit geschnitten und erhält daher den Faktor ∞, während der entsprechende Index $= 0$ wird. Die Zahl der Flächen ist nur halb resp. ein Viertel so gross, wie sie nach der Anzahl der Permutationen und Zeichenwechsel sein müsste, weil der letztere auf den Wert ∞ oder 0 keinen Einfluss hat. Geometrisch heisst dies, dass je zwei Flächen in angrenzenden Oktanten zu einer verschmelzen, wenn sie einer Axe parallel sind; sind sie zwei Axen parallel, so verschmelzen sie in vier angrenzenden Oktanten zu einer.

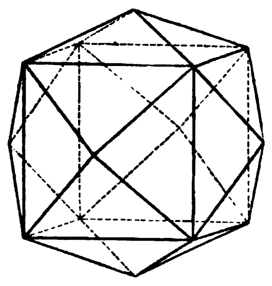
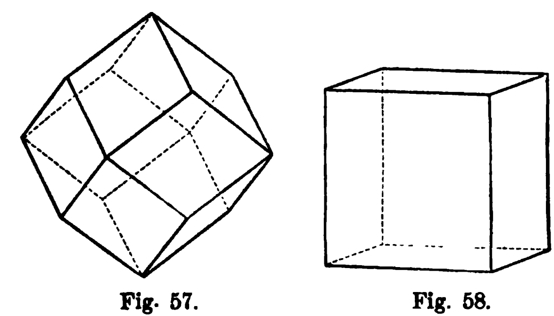


Fig. 56.

Der allgemeinste Fall ma:na:1 verwandelt sich, indem $m = \infty$ wird, in ∞a:na:1 oder (hko) und stellt einen Vierundzwanzigflächner dar, indem von den 48 Flächen des Hexakisoktaeders je zwei verschmelzen. Die in Fig. 56 abgebildete Form ist ∞a:2a:a oder (120). Der Körper heisst Pyramidenwürfel oder Tetrakishexaeder.

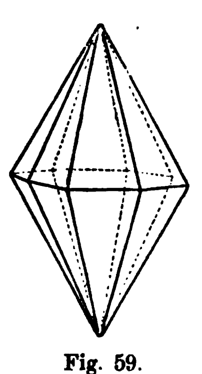
Zwei der Einheit gleiche Axen, während die dritte unendlich wird, $\infty a:a:a$ oder (110), ergeben eine zwölfflächige Gestalt, das Rhombendodekaeder Figur 57, welches als Grenzform des Pyramidenoktaeders anzusehen ist.


Fig. 57. Fig. 58.

Lässt man endlich zwei Axen unendlich werden, so resultiert als Grenzform des Ikositetraeders der Würfel, dessen Flächenzahl ein Viertel von der des letzteren beträgt, nämlich sechs. Sein Zeichen ist $\infty a:\infty a:a$ oder (100). Fig. 58.

8. **Das quadratische System.** Von den drei Axen des quadratischen Systems sind zwei gleichartig, ihre Indices können daher permutiert werden. Die Axenverhältnisse der Grundform werden durch a : a : c dargestellt; diese selbst erscheint als ein Oktaeder aus acht kongruenten gleichschenkligen Dreiecken. Je nachdem die Hauptaxe c länger oder kürzer ist als die Nebenaxen aa, ist das quadratische Oktaeder (111) ein spitzes oder stumpfes. Die nicht regulären Oktaeder pflegt man Pyramiden zu nennen.

Denkt man sich die Hauptaxe in rationalem Verhältnis verkürzt oder verlängert, so hat man eine stumpfere oder spitzere Pyramide in ähnlicher Lage wie die ursprüngliche mit dem Axenverhältnis a : a : mc und dem allgemeinen Zeichen (hhl), welche wiederum nur acht Flächen besitzt. Dasselbe ergiebt sich, wenn man die Hauptaxe unverändert lässt und die Nebenaxen gleichzeitig verkürzt oder verlängert.


Fig. 59.

Sollen dagegen beide Nebenaxen verschieden geschnitten werden, a : na : mc oder (hkl) im allgemeinsten Falle, so erscheinen in jedem Oktanten zwei Flächen (ausser der eben bezeichneten noch na : a : mc oder (khl)), und wir erhalten als allgemeinste Form einen Sechzehnflächner, die ditetragonale oder biquadratische Pyramide, Fig. 59. Ausser diesen beiden Formen giebt es keine mit endlichen Axenschnitten.

Wenn man einen Faktor unendlich werden lässt, so ergeben sich folgende Gestalten. Wächst zunächst die Hauptaxe unbegrenzt a : na : ∞c oder (hk0), so gehen die 16 Flächen der biquadratischen Pyramide in

acht über, welche sämtlich der Hauptaxe parallel sind und eine ungeschlossene Form darstellen, die keinen endlichen Raum abgrenzt; es ist das ditetragonale oder biquadratische Prisma, welches nur mit anderen Flächen gleichzeitig auftreten kann; Fig. 60 zeigt es kombiniert mit der basischen Endfläche. Verfährt man ebenso mit der quadratischen Pyramide, so erhält man eine vierseitige ungeschlossene Form, $a:a:\infty c$ oder (110), das quadratische Prisma (Fig. 61).

Lässt man eine Nebenaxe unendlich werden, $a:\infty a:mc$ oder (h01), so resultiert wiederum eine achtflächige Form von der Gestalt des quadratischen Oktaeders, nur um 45° gegen die Lage des Grundoktaeders um die Hauptaxe gedreht, so dass die Axen nicht die Ecken, sondern die

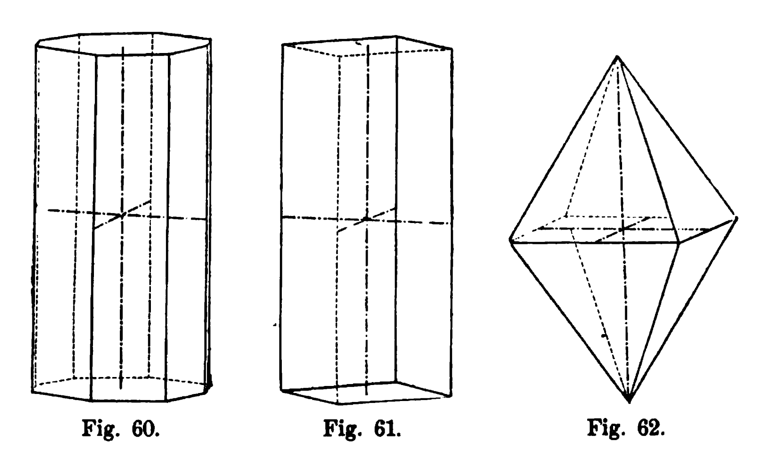


Fig. 60. Fig. 61. Fig. 62.

Mitten der Seitenkanten treffen (Fig. 62). Man unterscheidet diese Pyramiden als solche zweiter Art von den oben beschriebenen der ersten Art; ihre Wahl ist indessen, da das quadratische System in der Hauptaxe vier paarweise gleichwertige Symmetrieebenen unter je 45° enthält, (S. 639) willkürlich.

Wird eine Nebenaxe und die Hauptaxe gleichzeitig unendlich, $a:\infty a:\infty c$ oder (100), so erhält man ein quadratisches Prisma zweiter Art, welches zu dem oben erwähnten in demselben Verhältnis steht, wie die beiden Pyramiden. Die Axen treffen die Mitten der vier Flächen, Fig. 63.

Schliesslich können noch die beiden Nebenaxen unendlich werden, $\infty a:\infty a:c$ oder (001). Alsdann verschmelzen die vier oberen und die vier unteren Pyramidenflächen zu je einer, und die Form reduziert sich auf zwei parallele Ebenen senkrecht zur Hauptaxe: die basische Endfläche oder Basis.

9. **Das hexagonale System.** Vollkommen analog den Verhältnissen des quadratischen Systems gestalten sich die des hexagonalen, nur dass die Zahl der Flächen im Verhältnis von 2:3 grösser ist. Die Grundform oder hexagonale Pyramide ist zwölfflächig; indem jede Fläche die Haupt-

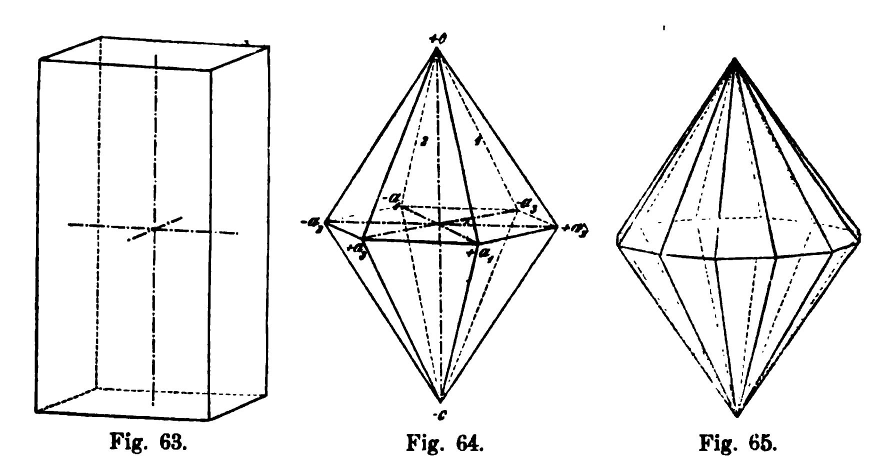


Fig. 63. Fig. 64. Fig. 65.

axe und zwei angrenzende Nebenaxen in der Entfernung Eins schneidet, wird sie der dritten Nebenaxe parallel (Fig. 64) und hat daher die Zei-

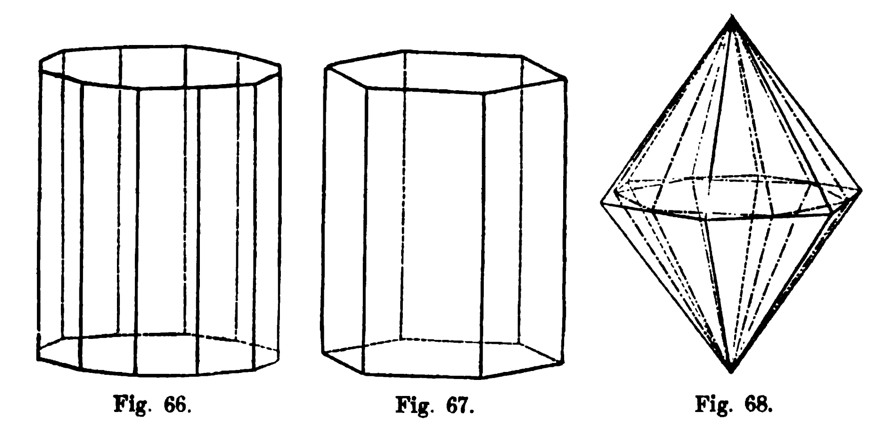


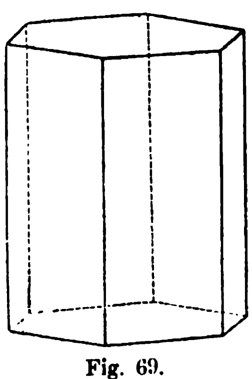
Fig. 66. Fig. 67. Fig. 68.

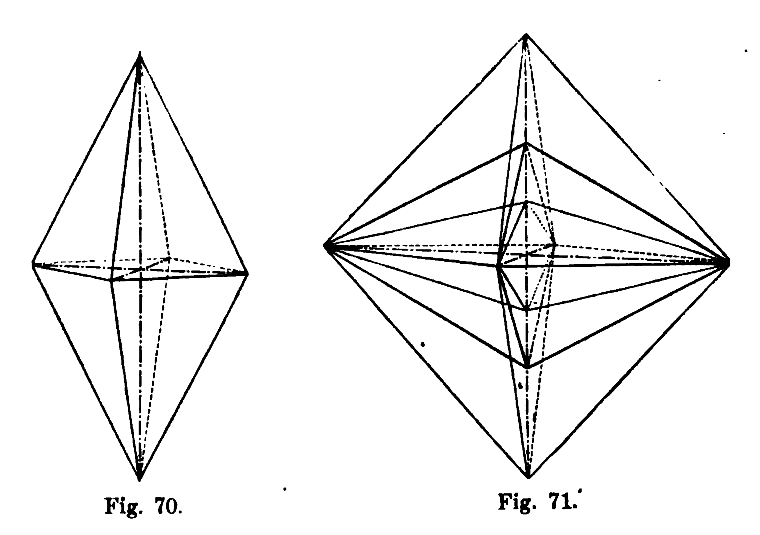
chen a:a:∞a:c oder (1101). Aus derselben ergiebt sich die allgemeinste Form a:na:pa:mc, indem die Hauptaxe und eine angrenzende Nebenaxe in den rationalen Abständen n und m geschnitten werden. Dabei wird die dritte Nebenaxe in einem anderen Abstande p geschnitten, der zu n in der Beziehung steht $p = \frac{n}{n-1}$ wie sich leicht aus der Konstruk-

tion ergiebt. Die Form ist vierundzwanzigflächig und heisst die dihexagonale Pyramide (Fig. 65).

Spezialisiert man dieselbe, so erhält man zunächst bei gleichen Nebenaxen $a:a:\infty a:mc$ hexagonale Pyramiden, die spitzer oder stumpfer sind als die Grundform. Wird die Hauptaxe unendlich, so entsteht aus der dihexagonalen Pyramide das dihexagonale Prisma $a:na:pa:\infty c$ Fig. 66 und aus der hexagonalen das hexagonale Prisma $a:a:\infty a:\infty c$ Fig. 67.

Die Koeffizienten der Nebenaxen können sich im hexagonalen System nur zwischen 1 und 2 bewegen; im letzteren Falle verschmelzen bereits je zwei angrenzende Flächen und wir erhalten eine hexagonale Pyramide zweiter Art, welche von einer solchen erster Art nur durch die Lage verschieden ist. In diesem Falle ist auch $p = \frac{n}{n-1} = 2$, so dass das Axenverhältnis $a:2a:2a:mc$ wird. Fig. 68 zeigt die gegenseitige Lage beider Pyramiden. Wird die Hauptaxe unendlich, so resultiert das hexagonale Prisma zweiter Art, Fig. 69, welches das Zeichen $a:2a:2a:\infty c$ hat und von dem der ersten Art gleichfalls nur durch die Lage verschieden ist.


Fig. 69.


Fig. 70. Fig. 71.

Endlich ergiebt sich durch Unendlichsetzung aller Nebenaxen $\infty a:\infty a:\infty a:c$ eine ungeschlossene Form aus zwei den Nebenaxen parallelen Ebenen, die **Basis**.

10. **Das rhombische System.** Die Ungleichwertigkeit der drei senkrechten Axen des rhombischen Systems gestattet keinerlei Permutation. Die Grundform, deren Flächen die drei Axen in der Entfernung Eins

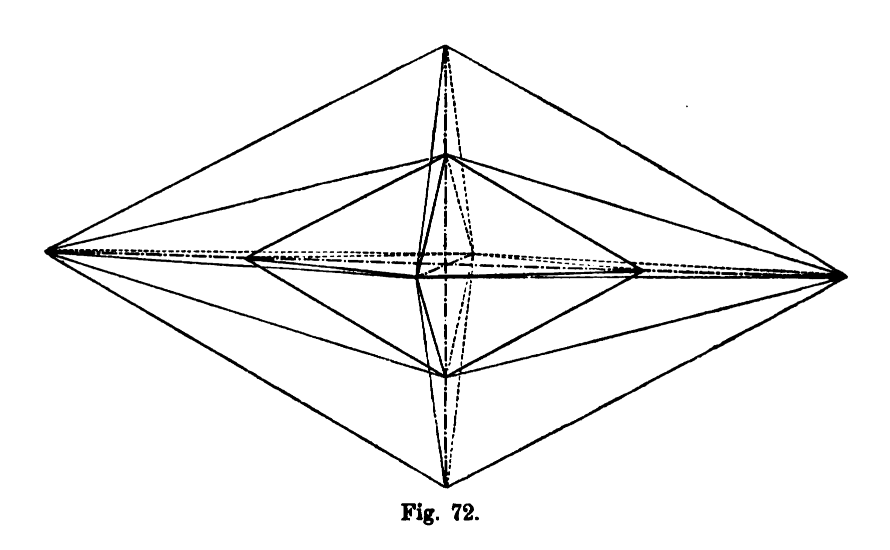


Fig. 72.

schneiden, a : b : c oder (111), erscheint als ein Oktaeder, dessen Flächen kongruente ungleichseitige Dreiecke sind, es ist die rhombische Pyramide, Fig. 70.

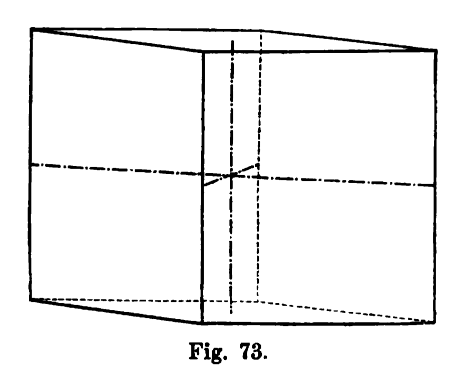


Fig. 73.

Eine flächenreichere Form giebt es nicht. Denn lässt man zu einer Axe einen Faktor treten, a : b : mc oder (hhl), so resultiert eine Reihe neuer Pyramiden mit veränderter Vertikalaxe, Fig. 71. Ebenso können Veränderungen einer Nebenaxe nur ähnliche Reihen achtflächiger Pyramiden hervorrufen; der allgemeinste Fall a : nb : mc giebt endlich auch nur solche, Fig. 72, bei denen zwei Axen verändert sind.

Dagegen können durch Unendlichwerden einer Axe flächenärmere ungeschlossene Formen entstehen, die als Prismen erscheinen. Wird die Vertikalaxe unendlich, so haben wir eine Reihe vertikaler vierseitiger Prismen a : nb : ∞c, von denen je eines zu jeder Pyramide gehört, Fig. 73.

Die horizontalen Prismen $a:\infty b:nc$, Fig. 74 und $\infty a:b:nc$, Fig. 75, nennt man **Domen**, und zwar das der längeren Axe parallele das Makrodoma, das der kürzeren parallele das Brachydoma.

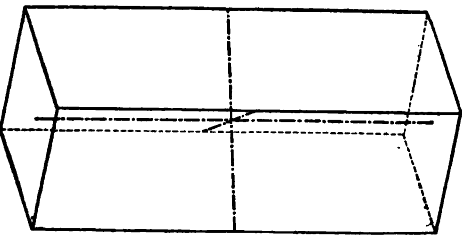


Fig. 74.

Werden endlich zwei Axen unendlich, so entstehen drei zweiflächige Formen, deren Ebenen senkrecht auf der dritten Axe stehen. Man nennt die Senkrechte zur Vertikalaxe die Basis, die Senkrechte zur kürzeren Horizontalaxe das Brachypinakoid, die zur längeren Horizontalaxe das Makropinakoid. Die Zeichen sind $\infty a:\infty b:c$ oder (001); $a:\infty b:\infty c$ oder (100) und $\infty a:b:\infty c$ oder (010).

11. **Das monosymmetrische System.** Die einzige Symmetrieebene bedingt zu jeder irgendwie gelegenen Krystallfläche eine symmetrische zweite, welche sich mit der ersten parallel der Symmetrieebene schneidet; nimmt man zu diesen die beiden parallelen Gegenflächen hinzu, so sieht man, dass die allgemeinste Form des monosymmetrischen Systems $a:nb:mc$ oder (hkl) nicht mehr als vier Flächen, die ein Prisma bilden, enthält. Dasselbe gilt von der Grundform $a:b:c$. Auch lässt sich dies einsehen, wenn man sich um das Axenkreuz die möglichen acht Flächen, welche die Axen in der Einheit schneiden, gelegt denkt: man erhält nicht mehr eine Form, die von lauter gleichen Dreiecken begrenzt wird, sondern diese zerfallen in zwei Gruppen von je vier Dreiecken, die je den beiden spitzen oder stumpfen Axenwinkeln gegenüberliegen und die von einander krystallographisch nicht abhängen. Eine monosymmetrische Pyramide existiert also nicht, wie überhaupt keine geschlossene Form.

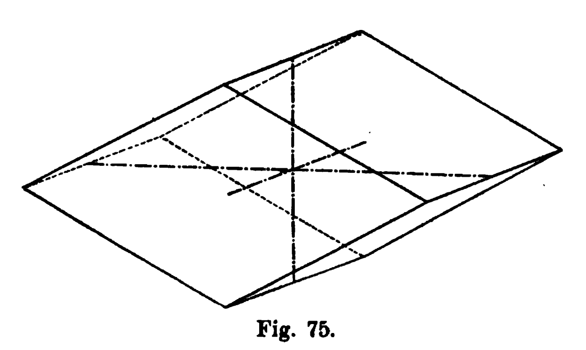


Fig. 75.

Von den abgeleiteten Formen werden diejenigen mit vier Flächen auftreten, welche zur Symmetrieebene weder senkrecht noch parallel sind; letztere dagegen sind nur zweiflächig.

Unter die erste Abteilung fallen alle abgeleiteten Pyramiden und die Prismen, welche den beiden in der Symmetrieebene liegenden Axen parallel sind. In zwei unabängige Flächenpaare zerfällt dagegen das Prisma oder vielmehr Doma, welches senkrecht zur Symmetrieebene steht; ausserdem erscheinen als solche die drei Pinakoide.

Somit giebt es im monosymmetrischen Systeme nur zwei krystallonomisch verschiedene Gestalten: vierflächige Prismen und Flächenpaare. Die Bezeichnung der ersteren als Pyramiden, Prismen oder Domen, der letzteren als Domen und Pinakoide ist vollkommen willkürlich und von der Übereinkunft abhängig. Man wählt an einem vorliegenden Krystall zwei Prismen, deren Axen in der Symmetrieebene liegen und deren Winkel sich möglichst nahe kommen, als Flächen der Grundpyramide und bezieht die übrigen Flächen nach Analogie des rhombischen Systems auf diese Form.

12. **Das asymmetrische System.** Das asymmetrische System hat, entsprechend der Abwesenheit jeder Symmetrieebene, zu jeder Fläche nur die krystallonomisch geforderte parallele Gegenfläche und keine mehr. Es giebt somit keinen geometrischen Grund, welcher die Auffassung irgend welcher Flächenkomplexe als Grundform nahelegt, und die Bestimmung einer solchen aus vier Flächenpaaren ist eine Sache der Übereinkunft oder womöglich der Analogie mit Krystallen symmetrischer Systeme. Hat man eine Grundform angenommen, so bezieht man nach Art des rhombischen Systems die übrigen Flächen auf dieselbe, wobei man vierflächige Formen in je zwei, achtflächige in je vier unabhängige Teilformen zerlegen muss. Doch ist diese Betrachtungsweise nicht der Natur der Sache entsprechend.

13. **Hemiedrie und Tetartoedrie. Reguläres System.** Neben den bisher allein betrachteten vollflächigen oder holoedrischen Formen, bei welchen das vorliegende Bildungsgesetz sich an allen analogen Punkten des Krystalls bethätigt, giebt es andere, bei denen in gesetzmässiger Weise nur die Hälfte oder auch nur ein Viertel der krystallonomisch möglichen Flächen auftritt. Man nennt solche Formen hemiedrische resp. tetartoedrische; sie lassen sich aus den vollflächigen ableiten, indem man an diesen gewisse Flächen sich so ausgebildet denkt, dass bestimmte andere durch sie verdrängt werden.

Zur Ableitung der möglichen hemiedrischen Gestalten geht man vom allgemeinsten Körper aus, im regulären Systeme also vom Hexakisoktaeder. Die gesetzmässige Unterdrückung der Hälfte aller Flächen kann nun in dreierlei Weise geschehen, die in den nachstehenden Fig. 76, 77 und 78 dargestellt ist, indem diejenigen Flächen, welche verschwinden sollen,

schraffiert sind. Entweder unterdrückt und behält man Fläche um Fläche abwechselnd (Fig. 76), oder man thut es mit Flächenpaaren (Fig. 77), oder endlich, man unterdrückt und behält abwechselnd einen ganzen Oktanten.

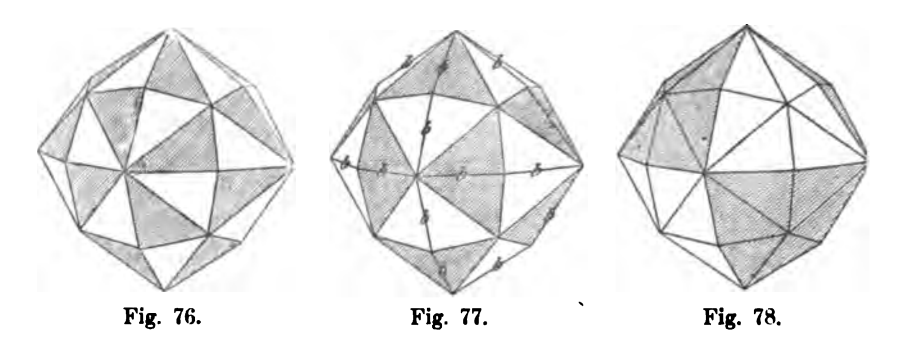


Fig. 76. Fig. 77. Fig. 78.

Die erste Art der Hemiedrie wird die plagiedrische genannt; sie liefert aus dem Hexakisoktaeder die Körper Fig. 79a und b, welche auf keine Weise zur Deckung gebracht werden können, da sie sich wie die rechte und linke Hand verhalten. Man nennt solche Gebilde enantiomorph. Alle anderen regulären Krystallformen werden durch diese Art der Hemiedrie nicht geändert. Man überzeugt sich leicht davon, wenn man in Fig. 77 die Flächen im Geiste zusammen fasst, durch deren Verschmelzung die einfacheren Formen gebildet werden: stets sind sowohl weisse wie schraffierte Felder in diesen Komplexen vorhanden, und die Gestalten werden identisch, ob man die einen oder die anderen ausschliesslich wachsend denkt. An Krystallen hatte man diese Art Hemiedrie nicht beobachtet, bis G. Tschermak sie 1881 an künstlichen Salmiakkrystallen auffand.[1])

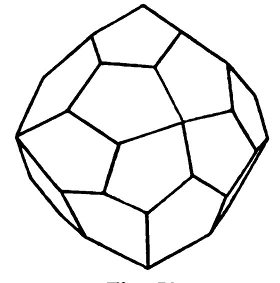


Fig. 79a.

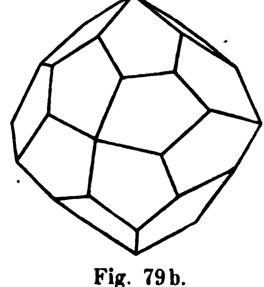


Fig. 79b.

Die zweite Art der Hemiedrie, die pentagonale genannt, ergiebt aus dem Hexakisoktaeder die Formen Fig. 80a und b, welche Dyakisdodekaeder genannt werden. Dieselben lassen sich durch eine Drehung

[1]) Wien. Anz. 1881, 268; Beibl. 1882, 180.

von 45° um eine Axe zur Deckung bringen, sind also nicht enantiomorph. Von den einfacheren Gestalten giebt nur noch diejenige eine neue Form, welche durch paarweise Verschmelzung der weissen oder schraffierten Dreiecke der Fig. 77 entsteht, der Pyramidenwürfel, aus welchem das Pentagondodekaeder Fig. 81a u. b entsteht; dasselbe hat zwölf fünfseitige Flächen und erscheint ebenfalls in überdeckbaren Formen.

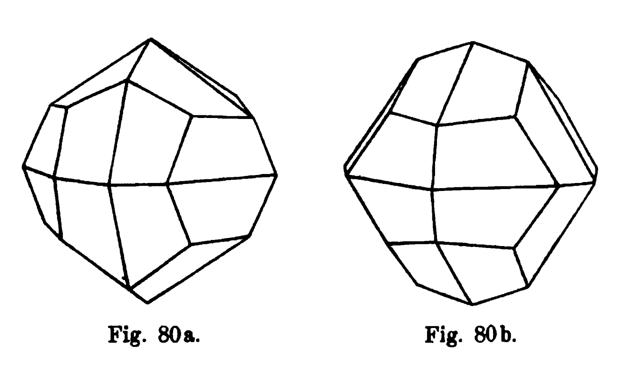


Fig. 80a. Fig. 80b.

Alle übrigen Krystallgestalten, welche durch anderweitige Verschmelzung der Hexakisoktaederflächen entstehen, enthalten sowohl weisse wie dunkle Dreiecke, geben also bei der Ausbildung der einen wie der anderen gleiche, von den holoedrischen nicht verschiedene Gestalten.

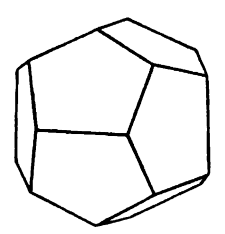


Fig. 81a.

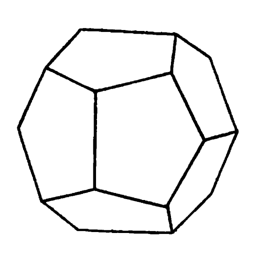


Fig. 81b.

Die dritte, durch Fig. 78 repräsentierte Art der Hemiedrie heisst die tetraedrische. Das Hexakisoktaeder giebt die überdeckbaren Formen Fig. 82a und b, die Hexakistetraeder genannt werden. Ausser diesem werden noch sämtliche Krystallformen neue Gestalten geben, deren Flächen innerhalb eines einzigen Oktanten bleiben. Es sind dies das Ikositetraeder, das Pyramidenoktaeder und das Oktaeder. Diejenigen Formen dagegen, welche ihre Flächen über zwei angrenzende Ok-

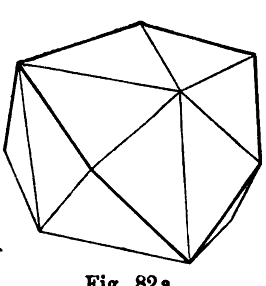


Fig. 82a.

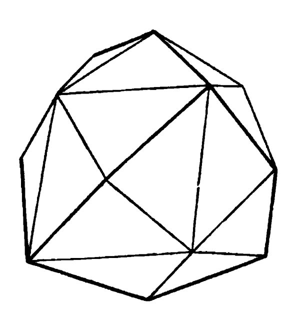


Fig. 82b.

tanten erstrecken, der Pyramidenwürfel, das Rhombendodekaeder und der Würfel (sämtlich mit dem Werte 0 in den Indices), werden sich nicht verändern.

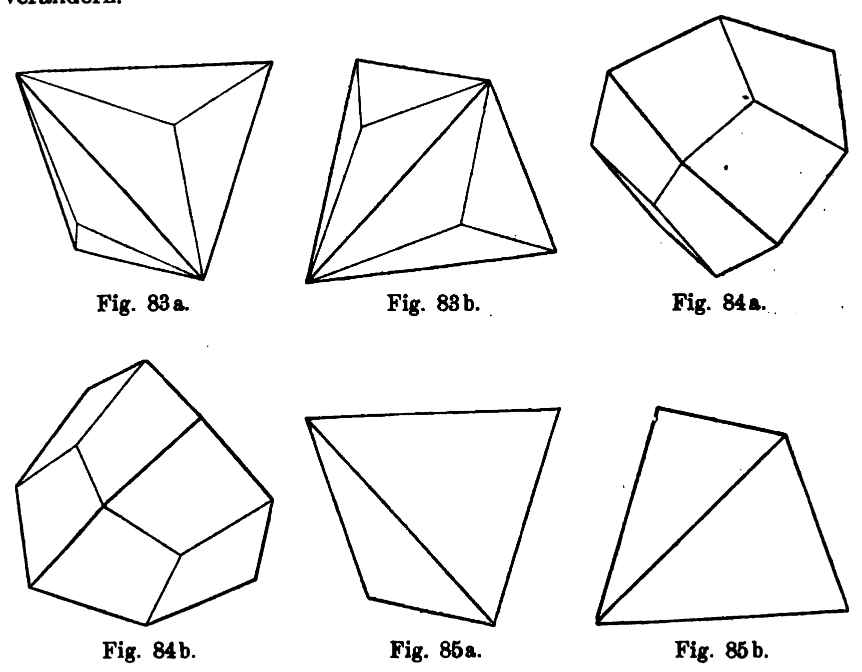


Fig. 83a. Fig. 83b. Fig. 84a.

Fig. 84b. Fig. 85a. Fig. 85b.

Aus dem Ikositetraeder Fig. 53 entsteht das Pyramidentetraeder Fig. 83a und b; aus dem Pyramidenoktaeder das Deltoiddodekaeder Fig. 84a und b, aus dem Oktaeder endlich das Tetraeder Fig. 85a und b. Sämtliche Formen der tetraedrischen Hemiedrie sind überdeckbar.

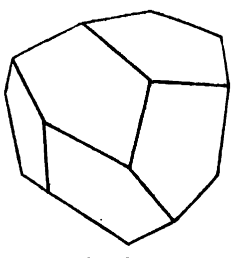


Fig. 86a.

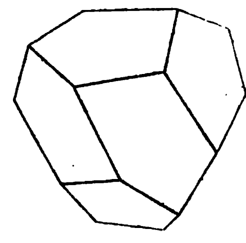


Fig. 86b.

Was endlich die Tetartoedrie im regulären Systeme anlangt, so wird sie am anschaulichsten durch die Verbindung der Gesetze der pentagonalen und der tetraedrischen Hemiedrie erhalten. Wendet man auf die abwechselnden Oktanten das Gesetz Fig. 76 an, oder lässt man in Fig. 79 die Oktanten abwechselnd weg, so erhält man in beiden Fällen Zwölfflächner von der Gestalt Fig. 86a und b, die Tetartoeder genannt werden. Von den vieren, welche aus einem Hexakisoktaeder

entstehen können, sind je zwei enantiomorph. Weitere tetartoedrische Gestalten sind nicht vorhanden, da alle anderen Krystallformen entweder die hemiedrischen Gestalten, und zwar sowohl die der pentagonalen wie der tetraedrischen Hemiedrie, liefern oder die holoedrischen (Rhombendodekaeder und Würfel) unverändert lassen. Man hat daher an Krystallen dieser Art den Nachweis zu haben geglaubt, dass, was theoretisch nicht möglich schien, pentagonale und tetraedrische Hemiedrie gemeinsam vorkommen könnten; Naumann führte zuerst diese Anomalie auf die tetartoedrische Bildungsweise zurück.

Der merkwürdige Zusammenhang enantiomorpher Krystallform mit der Fähigkeit, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, wird später eingehender besprochen werden.

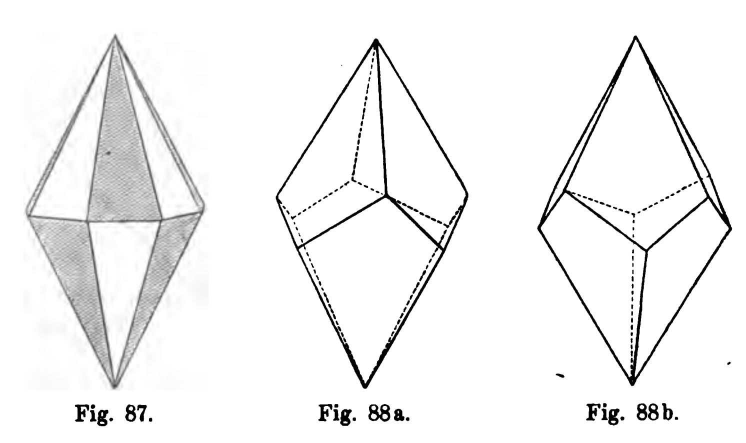


Fig. 87. Fig. 88a. Fig. 88b.

14. **Hemiedrie des quadratischen Systemes.** Vom allgemeinsten quadratischen Körper, der ditetragonalen Pyramide ausgehend, kann man zu drei verschiedenen Hemiedrien gelangen, welche sämtlich beobachtet worden sind.

Durch Wegfallen der abwechselnden Flächen, Fig. 87, entstehen die Gestalten Fig. 88a und b, welche tetragonale Trapezoeder genannt werden. Nach ihnen hat die Hemiedrie den Namen der trapezoedrischen bekommen. Dieselben sind enantiomorph. Wendet man dasselbe Bildungsgesetz auf die einfacheren Formen an, so erleiden dieselben keine Veränderung, wie man leicht erkennt, wenn man in Fig. 87 die den anderen Gestalten entsprechenden Flächen zusammenfasst. Die in dieser Hemiedrie krystallisierenden Stoffe haben optisches Drehvermögen in der Richtung der Hauptaxe.

Das zweite Hemiedriegesetz ist durch Fig. 89 zur Darstellung gebracht. Aus der ditetragonalen Pyramide entstehen die tetragonalen

Skalenoeder Fig. 90; aus der Pyramide erster Ordnung die Sphenoide Fig. 91; die übrigen Formen bleiben unverändert. Keine der Gestalten

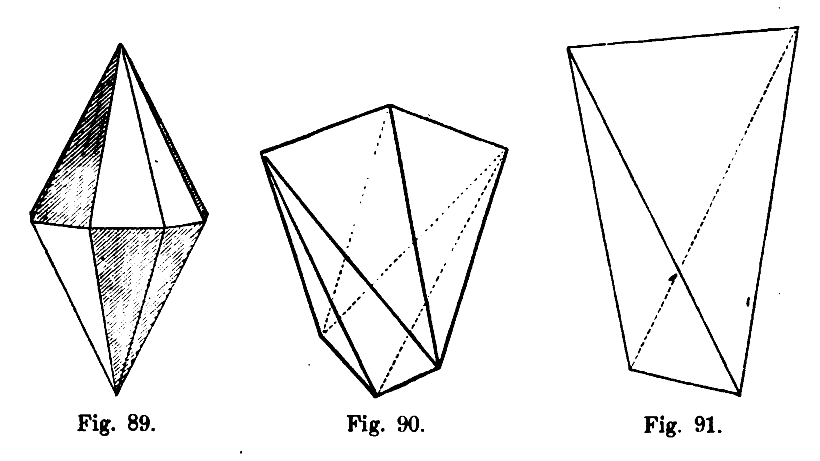


Fig. 89. Fig. 90. Fig. 91.

ist enantiomorph. Die Hemiedrie heisst die sphenoidische und ist nicht selten.

Das letzte Hemiedriegesetz endlich wird durch Fig. 92 zur Darstellung gebracht. Die ditetragonale Pyramide geht in eine tetragonale dritter Ordnung über, deren Kanten weder die Axenenden verbinden noch den Axen parallel liegen, sondern dieselben in zwei verschiedenen Entfernungen schneiden. Am besten sieht man das an dem Grundriss Fig. 93. Die gleiche Veränderung erleidet das ditetragonale Prisma, welches ebenso in ein tetragonales dritter Ordnung übergeht; alle anderen Formen bleiben unverändert. Die Hemiedrie heisst die pyramidale und ist gleichfalls häufig.

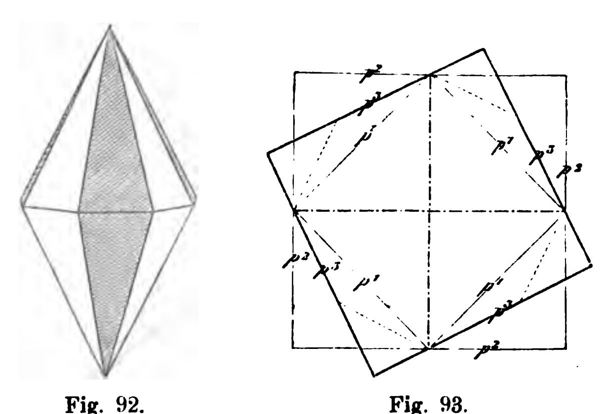


Fig. 92. Fig. 93.

Durch paarweise Verbindung der drei Hemiedriegesetze gelangt man nur zu zwei verschiedenen Arten der Tetartoedrie, indem die dritte der drei Verbindungen keine Form erzeugt, welche den allgemeinen krystallo-

nomischen Bedingungen entspricht. Da indessen keine derselben in der Natur beobachtet worden ist, so mag ihre ausführliche Darstellung hier unterbleiben, um so mehr, als ganz analoge Bildungen im hexagonalen Systeme zur Besprechung gelangen sollen.

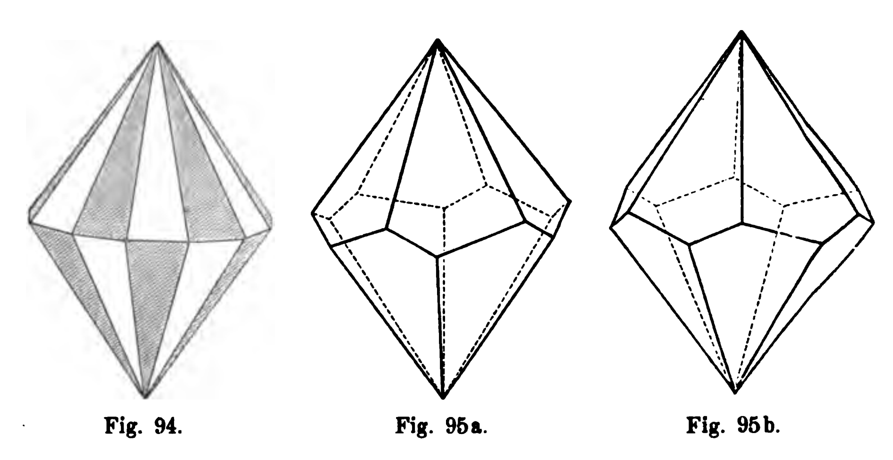


Fig. 94. Fig. 95a. Fig. 95b.

15. **Hemiedrie des hexagonalen Systemes.** Bei der grossen Analogie zwischen dem quadratischen und dem hexagonalen Systeme lässt

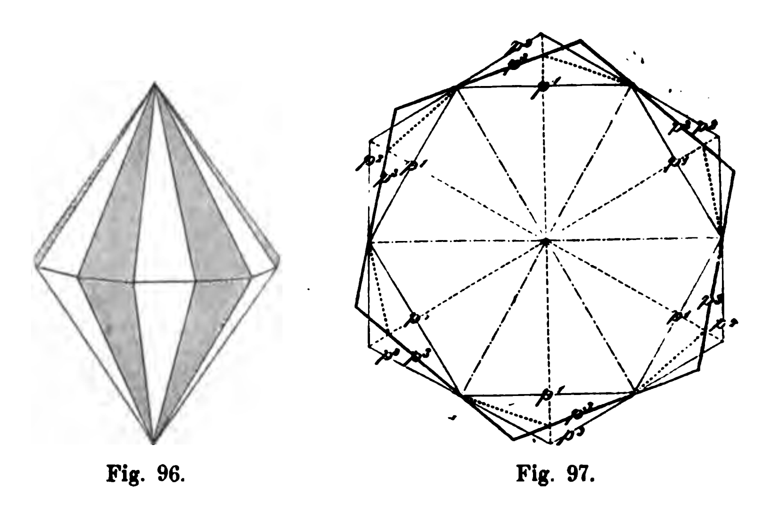


Fig. 96. Fig. 97.

sich eine ähnliche Bildung der Hemiedrien von vornherein erwarten. In der That erhält man hier wie dort drei verschiedene Arten der Hemiedrie, aus welchen zwei Arten der Tetartoedrie sich entwickeln können.

Durch abwechselndes Weglassen einzelner Flächen giebt die dihexagonale Pyramide zwei enantiomorphe Zwölfflächner, Fig. 94, 95a und b.

welche hexagonale Trapezoeder heissen und der Hemiedrie den Namen der trapezoedrischen gegeben haben. Alle anderen Formen bleiben unverändert wie immer, wenn die abwechselnden Flächen des allgemeinsten Körpers verschwinden.

Die zweite Art der Hemiedrie erfolgt aus dem in Fig. 96 dargestellten Gesetze. Sie führt zu einer hexagonalen Pyramide dritter Ordnung, deren Lage gegen die Axen aus dem Grundrisse Fig. 97 ersichtlich ist. Eine ganz entsprechende Umwandlung erfährt das dihexagonale Prisma in ein hexagonales dritter Ordnung; die übrigen Formen bleiben dagegen unverändert. Diese pyramidale Hemiedrie ist nicht selten.

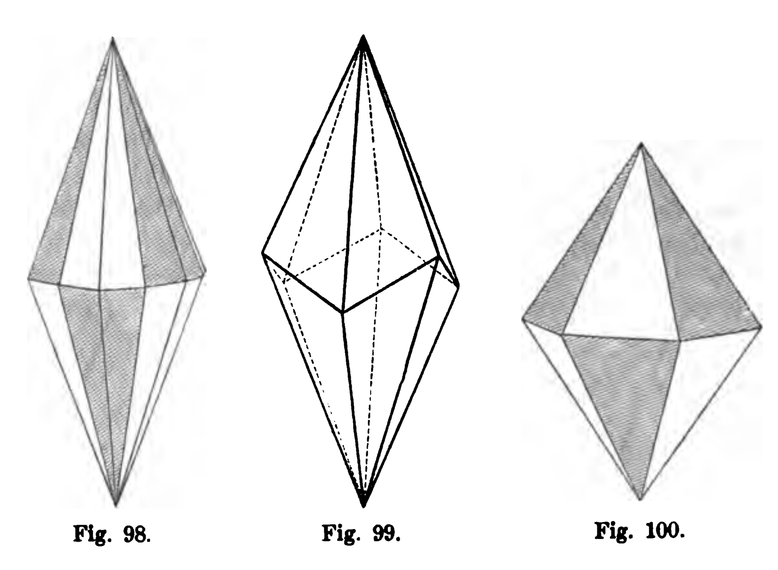


Fig. 98. Fig. 99. Fig. 100.

Die wichtigste Hemiedrie des hexagonalen Systemes ist indessen die rhomboedrische. Sie erfolgt nach dem Gesetze Fig. 98 und liefert aus der dihexagonalen Pyramide das Skalenoeder Fig. 99. Aus der hexagonalen Pyramide entsteht nach demselben Gesetze Fig. 100 das Rhomboeder, Fig. 101. Die übrigen Formen werden nicht geändert.

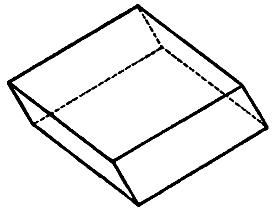


Fig. 101.

Die rhomboedrische Hemiedrie ist ungemein verbreitet; die Mehrzahl der hexagonalen Krystalle gehört derselben an. Infolge dessen wird nicht selten diese Art der Hemiedrie als ein besonderes Krystallsystem aufgefasst.

Durch Verbindung des Gesetzes der rhomboedrischen und der tra-

pezoedrischen Hemiedrie gelangt man zur trapezoedrischen Tetartoedrie, welche eine grosse Mannigfaltigkeit von Formen aufweist. Die stufenweise Umwandlung der ditetragonalen Pyramide Fig. 102 und des daraus resultierenden Skalenoeders Fig. 103 ergiebt das Trapezoeder Fig. 104a und b, welches in zwei enantiomorphen Formen erscheint und 6 Flächen besitzt. Eine andere sechsflächige Form entsteht aus der hexagonalen Pyramide zweiter Ordnung Fig. 105; sie heisst die trigonale Pyramide Fig. 106a und b. Aus dem dihexagonalen Prisma wird das ditrigonale Prisma Fig. 107, aus dem hexagonalen Prisma zweiter Ordnung endlich das trigonale Prisma. Alle diese Formen kommen nicht selbständig, sondern nur in Kombinationen mit den anderen Gestalten des hexagonalen Systemes vor, welche durch diese Art der Tetartoedrie nicht geändert werden.

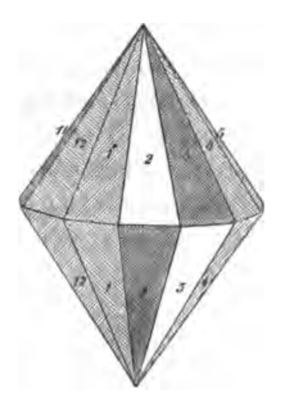


Fig. 102.

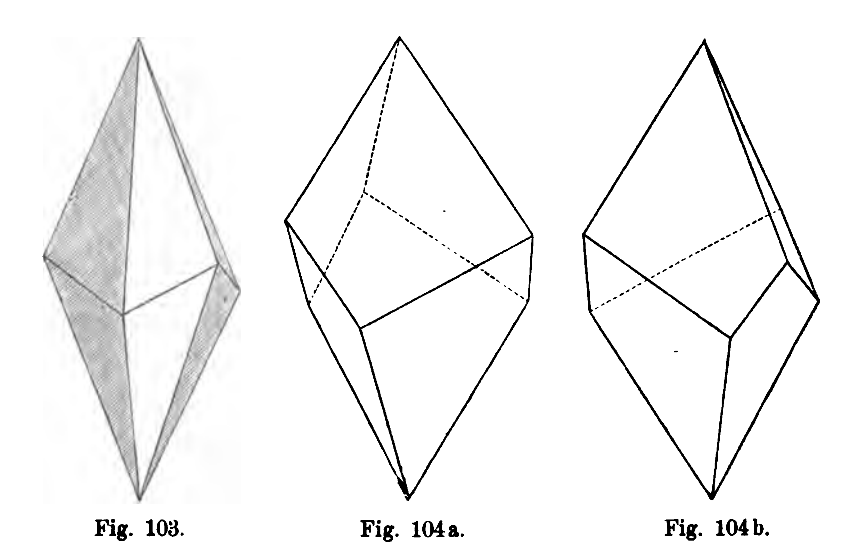


Fig. 103. Fig. 104a. Fig. 104b.

Krystalle nach diesem Gesetze sind nicht selten; sie zeigen sämtlich optisches Drehvermögen in der Richtung der Hauptaxe.

Durch Verbindung der rhomboedrischen mit der pyramidalen Hemiedrie entsteht die rhomboedrische Tetartoedrie. Eine besondere Form, welche sich hier zeigt, ist das aus dem Skalenoeder Fig. 108 ent-

stehende Rhomboeder der Zwischenrichtung, welches zwar dieselbe Gestalt aber eine andere Lage hat, als die gewöhnlichen Rhomboeder. Bemerkenswert ist ferner, dass die Pyramide zweiter Ordnung hier ein entsprechendes Rhomboeder zweiter Ordnung liefert, dessen Zusammentreffen mit dem Rhomboeder erster Ordnung charakteristisch für die rhomboedrische Tetartoedrie ist. Krystalle nach diesem Gesetze sind nicht häufig. Versucht man die pyramidale Hemiedrie mit der trapezoedrischen zu vereinigen, so gelangt man zu Flächen, welche nur einseitig die Hauptaxe schneiden und daher keine möglichen Formen erzeugen.

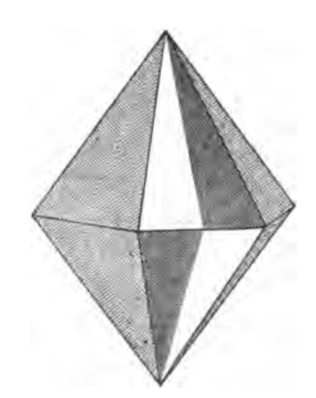


Fig. 105.

16. **Hemiedrien der anderen Systeme.** Mit der abnehmenden Symmetrie nimmt gleichzeitig die Zahl der möglichen Hemiedrien ab und letztere verlieren mehr und mehr an Bedeutung. Der allgemeinste Körper des rhombischen Systemes ist die achtflächige rhombische Pyramide, welche in zweierlei Weise hemiedrisch werden kann. Einmal können die abwechselnden Flächen verschwinden

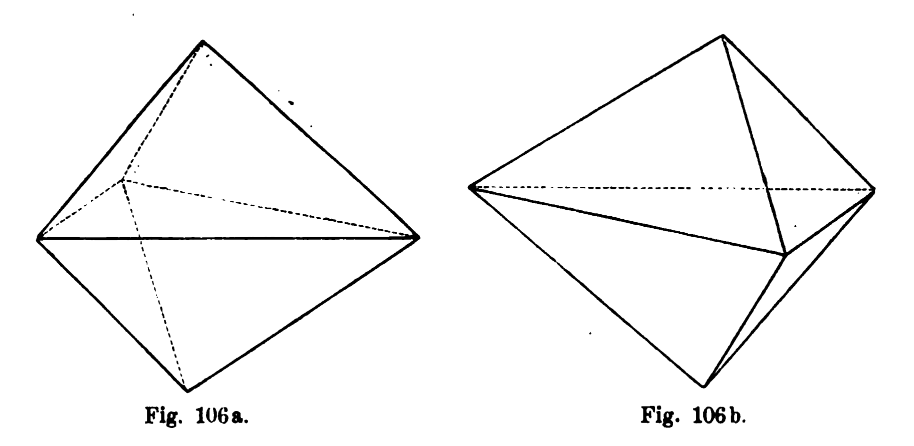


Fig. 106a. Fig. 106b.

Fig. 109, wodurch tetraederähnliche Gestalten, rhombische Sphenoide Fig. 110a und b entstehen, welche enantiomorph sind. Die übrigen Formen ändern sich nicht. Diese Art der Hemiedrie, die sphenoidische, ist ziemlich häufig.

Das zweite Gesetz wird durch Fig. 111 zur Anschauung gebracht; es führt zu einem schrägen Prisma, welches ungeschlossen ist. Von den

anderen Formen wird das entsprechende Doma in zwei unabhängige Flächenpaare aufgelöst, während die anderen unverändert bleiben.

Weitere Arten der Hemiedrie sind nicht möglich, ebenso wenig eine Tetartoedrie.

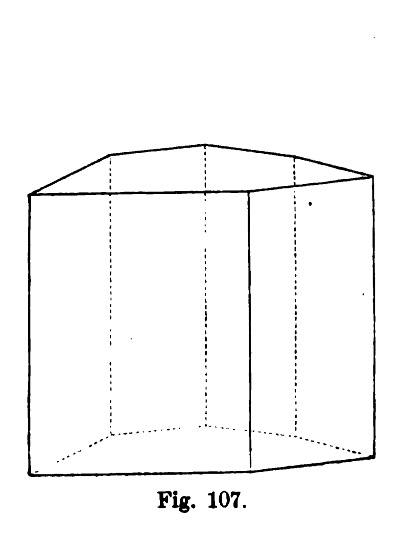


Fig. 107.

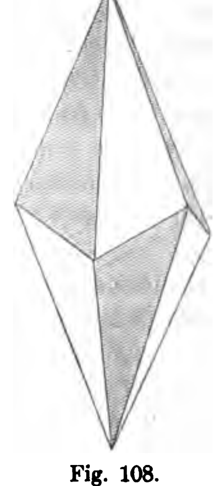


Fig. 108.

Im monosymmetrischen Systeme sind die allgemeinsten Formen auf vier Flächen reduziert; eine Hemiedrie würde dieselben in zweiflächige parallele Paare auflösen. Derartige Gestalten sind bisher nicht beobachtet worden.

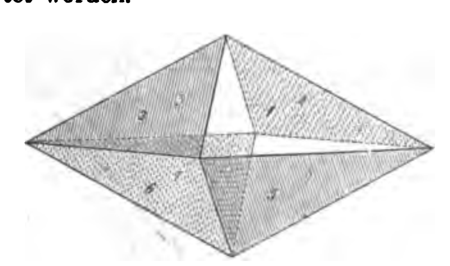


Fig. 109.

Die Formen des asymmetrischen Systems endlich, welche nur als Flächenpaare erscheinen, geben keiner Hemiedrie Raum.

17. **Genauigkeit der krystallographischen Gesetze.** Bei eingehender Untersuchung des Geltungsbereiches der krystallographischen Grundgesetze erweist sich, dass dieselben nur annähernde sind, oder vielleicht richtiger, dass es zahlreiche Umstände giebt, welche sie nur in getrübter Weise zur Erscheinung kommen lassen. Die Verhältnisse, unter welchen Krystalle sich bilden, haben nicht nur auf die mehr oder minder gleichförmige Entwickelung der einzelnen Krystallflächen, sondern sogar auf die Werte der Winkel zwischen krystallographisch gleichwertigen Flächen einen entscheidenden Einfluss. Ein Beispiel für die Grösse der möglichen Abwei-

chungen selbst bei vorzüglich ausgebildeten Krystallen geben C. Dölters[1]) Untersuchungen am Vesuvian, welche zwischen den Winkeln, die gleich sein sollten, Unterschiede bis zu einem halben Grade aufweisen, welche ohne erkennbare Gesetzmässigkeit auftreten.

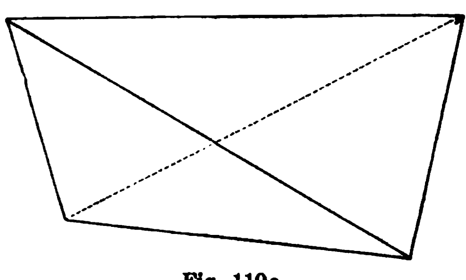


Fig. 110a.

Die Ursachen solcher Verschiedenheiten können sowohl während der Bildung des Krystalls thätig sein, wie auch nachträglich hinzukommen. Sie scheinen sehr mannigfaltiger Natur zu sein und ihre Wirkung wird durch eine gewisse unelastische Biegsamkeit, die an vielen Krystallen auftritt — ich erinnere nur an den Gyps — sehr erleichtert. Die Gleichgewichtslage der kleinsten Teilchen scheint häufig so beschaffen zu sein, dass sie durch geringe Verschiebungen nicht wesentlich gestört wird, so dass sich keine elastischen Reaktionskräfte von entsprechender Grösse entwickeln. So kann man z. B. Steinsalzwürfel durch einen langsam und stetig wirkenden Druck ganz beträchtlich schief machen, ohne dass der Zusammenhang der Teilchen aufgehoben wird, und ohne dass nach Aufhebung des Druckes der Krystall wieder seine frühere Gestalt annimmt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die ununterbrochene Wirkung der Gravitation auf nicht senkrecht stehende Krystalle sowohl während ihrer Bildung als auch nach derselben allmähliche Entstaltungen und Verzerrungen bewirkt.

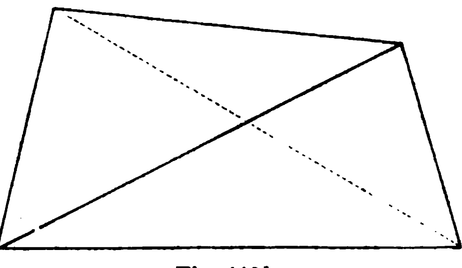


Fig. 110b.

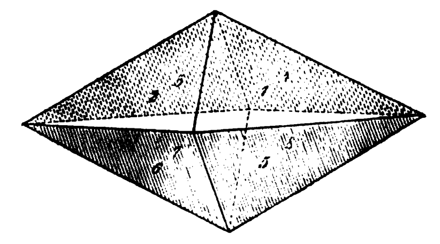


Fig. 111.

[1]) Ztschr. f. Kryst. 5, 289. 1881.

Selbst in dem Vorgange der Krystallisation scheint unter Umständen eine Ursache von Deformation zu liegen. Die kleinen Oktaeder, welche aus einer Lösung von Ammoniak-Eisenalaun anschiessen, sind von vollkommen regelmässiger Beschaffenheit. Sowie sie aber die Grösse von etwa einem Centimeter erreicht haben, zerspringen sie unfehlbar in mehrere Stücke.

Natürlich machen sich die gleichen Störungen auch in bezug auf alle anderen Eigenschaften der Krystalle geltend. Namentlich die sehr empfindlichen optischen Verhältnisse zeigen solche Anomalien sehr verbreitet, worauf in dem betreffenden Kapitel zurückzukommen sein wird.

18. **Wärmeausdehnung von Krystallen.** Die ersten Beobachtungen über die merkwürdigen Verhältnisse der Wärmeausdehnung krystallisierter Stoffe machte E. Mitscherlich[1]). Er erkannte mittelst des Goniometers, dass der Kantenwinkel der Kalkspatrhomboeder bei höheren Temperaturen kleinere Werte annahm; die Änderung betrug auf 100° C. 8′ 8″.

Daraus folgte, dass nach der Hauptaxe jedenfalls eine viel grössere Ausdehnung stattfand, als nach den Nebenaxen; als aber Mitscherlich und Dulong den kubischen Ausdehnungskoeffizienten zu 0·00001961 bestimmt hatten, ergab die Rechnung, dass in der Richtung der Nebenaxen bei steigender Temperatur eine Verkürzung stattfinden müsse. Durch Versuche mit einem sehr empfindlichen Sphärometer hat Mitscherlich in der That eine Verkürzung konstatieren können.

Ferner wurde festgestellt, dass senkrecht zur Hauptaxe beim Kalkspat und Quarz die Ausdehnung nach allen Richtungen gleich war, indem der Prismenwinkel des letzteren unverändert blieb. Aragonit und andere rhombische Krystalle zeigten dagegen nach den drei Axen verschiedene Ausdehnungen, während reguläre Krystalle, wie Spinell und Blende, sich nach allen Richtungen gleich verhielten. Mitscherlich betont den engen Zusammenhang dieser Ergebnisse mit den krystallographischen und optischen Verhältnissen wiederholt und nachdrücklich; die späteren Arbeiten haben denn auch an allgemeinen Resultaten nur wenig hinzuzuthun gehabt, was um so mehr hervorgehoben werden soll, als man gegenwärtig gewohnt ist, dieses Verdienst Mitscherlichs fast ausschliesslich Fizeau zuzuschreiben.

Später sind von Fr. Pfaff[2]) Versuche über denselben Gegenstand angestellt worden, indem dieser den Krystall auf den kurzen Arm eines Hebels wirken liess, mit welchem ein Spiegel verbunden war, dessen kleine Drehungen mit Fernrohr und Skala abgelesen wurden. Pfaff bestimmte

[1]) Pogg. 1, 125. 1824; ib. 10, 137. 1827.
[2]) Pogg. 104, 171. 1858; ib. 107, 148. 1859.

nur die Ausdehnung zwischen 0° und 100°, gelangte somit nicht dazu, eine etwaige Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten von der Temperatur zu beobachten. Seine Ergebnisse fasst er wie folgt zusammen:

a. Die Krystalle dehnen sich durch die Wärme meist stark aus; einzelne übertreffen darin die am meisten sich ausdehnenden Metalle, z. B. Gyps mit 0·0000363 nach einer Nebenaxe.

b. Eine Zusammenziehung nach einer Richtung findet im ganzen selten statt und erreicht nie die Grösse der Ausdehnung. Ausser am Kalkspat wurde sie noch am Beryll, Adular und Diopsid beobachtet.

c. Die Ausdehnung der Krystalle mit ungleichen Axen ist nach diesen ohne Ausnahme ebenfalls ungleich.

d. Die Grösse der Ausdehnung steht in keinem Verhältnisse zu der Grösse der Axen eines Krystalles.

e. Isomorphe Körper dehnen sich nicht gleich aus.

f. Das thermische und optische Verhalten steht nicht in bestimmter Beziehung.

g. Treten zwei Stoffe zu einer Verbindung zusammen, so ist die Ausdehnung dieser geringer, als sie sich unter Annahme eines proportionalen Einflusses aus den Ausdehnungen der Bestandteile berechnet.

Die Zahlenwerte, zu welchen Pfaff gelangte, teile ich nicht weiter mit, da sie zum Teil sehr bedeutende Unterschiede gegen die später von Fizeau gefundenen zeigen; ob dieselben von der Verschiedenheit der untersuchten Mineralien oder von Untersuchungsfehlern herrühren, soll unentschieden bleiben.

In gründlichster Weise hat endlich Fizeau nach seiner oben (S. 612) besprochenen Interferenzmethode die Ausdehnungsverhältnisse krystallisierter Stoffe bearbeitet und namentlich die innige Beziehung der Ausdehnungskoeffizienten zum Krystallsystem wiederum hervorgehoben.

Geht man von dem an sich einleuchtenden Grundsatz aus, dass die ebenen Begrenzungsflächen eines Krystalls bei jeder Temperatur eben bleiben müssen, so lassen sich daraus einige Bedingungen herleiten, welchen die Ausdehnungen krystallisierter Mittel unterworfen sind. Vor allem lässt sich zeigen, **dass die Axen der grössten und der kleinsten Ausdehnung auf einander senkrecht stehen.**

Diese Beziehung ist eine geometrische Folge der Grundeigenschaften krystallisierter Körper, wie Fresnel gezeigt hat, und gilt für alle Eigenschaften des Krystalles, welche von der Richtung abhängen. Nimmt man senkrecht zu der durch die Axe der grössten und kleinsten Ausdehnung bestimmten Ebene eine dritte Axe mittlerer Ausdehnung an und nennt die Ausdehnungskoeffizienten nach diesen drei Richtungen α, α' und α'',

so zeigt Fizeau,[1]) dass der Ausdehnungskoeffizient D nach einer beliebigen Richtung, welche mit den Axen die Winkel δ, δ' und δ'' macht, bestimmt ist durch die Beziehung

$$D = \alpha \cos^2 \delta + \alpha' \cos^2 \delta' + \alpha'' \cos^2 \delta''.$$

Im regulären System[2]) fallen die Ausdehnungsaxen mit den krystallographischen Hauptaxen zusammen und die entsprechenden Koeffizienten sind gleich. Wir haben $\alpha = \alpha' = \alpha''$ und daher $D = \alpha (\cos^2 \delta + \cos^2 \delta' + \cos^2 \delta'')$. Da nun aber die drei Neigungswinkel immer die Beziehung $\cos^2 \delta + \cos^2 \delta' + \cos^2 \delta'' = 1$ erfüllen, so folgt $D = \alpha$, d. h. bei regulären Krystallen ist die Ausdehnung nach allen Richtungen gleich. Der Versuch bestätigte diesen Schluss; Flussspat z. B. gab folgende Ausdehnungskoeffizienten (in Millionteln):

senkrecht zur Oktaederfläche 19·11
senkrecht zur Würfelfläche 19·10
5° geneigt zur Würfelfläche 19·15

Schwefelkies gab senkrecht zur Würfelfläche 9·07
zufällige Richtung an einer Druse 9·08.

Die einaxigen (quadratischen und hexagonalen) Krystalle haben zwei gleiche Ausdehnungsaxen und eine abweichende. Wir werden also $\alpha' = \alpha''$ setzen und haben $D = \alpha \cos^2 \delta + \alpha' (\cos^2 \delta' + \cos^2 \delta'')$. Die allgemeine Beziehung der Cosinus giebt $\cos^2 \delta' + \cos^2 \delta'' = 1 - \cos^2 \delta = \sin^2 \delta$, woher $D = \alpha \cos^2 \delta + \alpha' \sin^2 \delta$ folgt. Für die Richtung senkrecht zur Hauptaxe, wo $\delta = 90^0$ ist, kommt $D = \alpha'$, d. h. senkrecht zur Hauptaxe ist die Ausdehnung einaxiger Krystalle nach allen Richtungen gleich. Setzt man ferner $\delta = \delta' = \delta''$, so folgt $3 \cos^2 \delta = 1$, $\cos \delta = \sqrt{\frac{1}{3}}$, welchem Wert der Winkel $\delta = 54^0 44'$ entspricht. In dieser Richtung hat die Ausdehnung den Wert $D = \frac{\alpha + 2\alpha'}{3}$.

Diese Beziehung prüfte Fizeau, indem er die Ausdehnungskoeffizienten α und α' sowie den für die Neigung von $54^0 44'$, den wir $[\alpha]$ nennen wollen, gesondert bestimmte. Es ergab sich völlige Übereinstimmung mit der Theorie, wie die nachstehenden Beispiele zeigen.

Die Ausdehnungskoeffizienten sind wieder in Millionteln gegeben.

	α	α'	$[\alpha]$ berechnet	$[\alpha]$ gefunden
Zirkon	44·3	23·3	30·3	30·4
Beryll	— 1·06	1·37	0·56	0·57
Kalkspat	26·21	— 5·40	5·14	5·07
Quarz	7·81	14·19	12·06	12·06

[1]) C. rend. 62, 1101 und 1133. 1866; auch Pogg. 128, 564. 1866.
[2]) C. rend. 66, 1005 und 1072. 1868; auch Pogg. 135, 372. 1868.

Die Übereinstimmung ist vortrefflich zu nennen.

Die Ausdehnung unter $54^\circ 44'$ Neigung hat eine besondere Bedeutung insofern, als sie eine wahre mittlere Ausdehnung, nämlich ein Drittel der kubischen ist. Die letztere, die wir φ nennen wollen, lässt sich unter Vernachlässigung der höheren Potenzen als Summe der drei rechtwinkligen linearen Ausdehnungen darstellen, $\varphi = \alpha + \alpha' + \alpha''$, oder für einaxige Krystalle $\varphi = \alpha + 2\alpha'$. Diejenige lineare Ausdehnung, welche der Krystall zeigen müsste, wenn er bei unveränderter Raumausdehnung isotrop wäre, ist nur ein Drittel der kubischen und ist, da $\frac{\varphi}{3} = \frac{\alpha + 2\alpha'}{3} = [\alpha]$ identisch mit jener unter $54^\circ 44'$ stattfindenden wirklichen Ausdehnung. Diese Richtung ist, woran hier erinnert werden mag, die Normale zu den Flächen des regelmässigen Oktaeders.

Die eben dargelegte Entwicklung gilt in gleicherweise für die Krystalle ohne Hauptaxe; nur wird für dieselben $\frac{\varphi}{3} = [\alpha] = \frac{\alpha + \alpha' + \alpha''}{3}$.

Auch diese Beziehung hat Fizeau an Krystallen des rhombischen Systems, in welchem die krystallographischen und Ausdehnungsaxen zusammenfallen, nachgewiesen. Die folgenden Zahlen zeigen dies:

	α	α'	α''	$[\alpha]$	
				ber.	gef.
Aragonit	34·60	17·19	10·16	20·65	20·31
Topas	5·92	4·84	4·14	4·97	4·97

Viel schwieriger sind die Krystalle des monosymmetrischen Systems zu behandeln. Zwar ist die Richtung einer Ausdehnungsaxe durch die Symmetrieebene gegeben, auf welcher jene senkrecht stehen muss, von den beiden anderen Axen aber weiss man nichts, als dass sie in der Symmetrieebene liegen müssen. Dass in der That eine Ausdehnungsaxe senkrecht zur Symmetrieebene steht, hat Fizeau dadurch erwiesen, dass er zwei Flächenpaare symmetrisch zu derselben an einen Gypskrystall schliff und die Ausdehnungen normal dazu bestimmte. Er fand 19·45 und 19·38, also, wie die Theorie verlangt, übereinstimmende Werte.

Für die Berechnung der Lage, welche die beiden anderen Ausdehnungsaxen in der Symmetrieebene einnehmen, kann man sich der Werte bedienen, welche man unter bestimmten Neigungen findet. Fizeau zeigt, wie unter Benutzung der oben gegebenen Grundgleichung sich aus vier derartigen Werten die Lage und Grösse der unbekannten Ausdehnungsaxen bestimmen lässt, doch würde eine Darlegung des Verfahrens uns zu weit führen. Die Ergebnisse stimmen auf das beste mit den Kontrol-

messungen überein, bei welchen die Ausdehnung nach den berechneten Axen direkt bestimmt wurde.

Zwischen den Ausdehnungsaxen und den optischen Axen konnte kein regelmässiger Zusammenhang erkannt werden, indem beide Systeme ganz verschiedenartig zu einander in verschiedenen Krystallen lagen. Eben so wenig ergab sich eine Beziehung zu den Axen der Wärmeleitung.

Im asymmetrischen System liegt gar kein Anhaltspunkt zur Beurteilung der Lage vor, welche die Ausdehnungsaxen im Krystall einnehmen; Fizeau hat auch keine Messungen an asymmetrischen Krystallen angestellt.

19. **Neuere Untersuchungen.** L. Fletcher hat[1]) neuerdings gezeigt, dass die Rechnungen von Fizeau insofern eine unbewiesene Annahme enthalten, als sie unter der Voraussetzung geführt sind, dass die Richtungen der grössten, mittleren und kleinsten Ausdehnung von der Temperatur unabhängig sind. Der Autor zeigt, dass dies nicht zuzutreffen braucht. Eine aus einem Krystalle geschnittene Kugel wird bei gleichförmiger Temperaturänderung in ein Ellipsoid übergehen, dessen Hauptaxen rechtwinklig stehen, wie sie auch in der Kugel standen, sie geben die Linien der grössten, kleinsten und mittleren Ausdehnung an. Doch sind sie hierbei nicht in ihrer früheren Richtung geblieben, sondern haben sich gedreht. Dazu existiert aber ein System von drei Geraden, die im allgemeinen nicht rechtwinklig zu einander stehen und bei Temperaturänderungen keine Lagenänderungen, sondern nur Verlängerungen und Verkürzungen erfahren. Dieselben sind konjugierte Durchmesser des Ellipsoids, Fletcher nennt sie die atropischen Linien und betrachtet sie als die wahren thermischen Axen. Beim monosymmetrischen Systeme steht eine Ausdehnungslinie und eine atropische Linie senkrecht zur Symmetrieebene; die beiden anderen liegen innerhalb derselben. Beim rhombischen Systeme fallen die Ausdehnungsaxen mit den atropischen Linien und den Krystallaxen zusammen und die Voraussetzung Fizeaus wird hier, wie für die anderen Systeme giltig.

Diese Schlussfolgerungen sind in bezug auf asymmetrische und monosymmetrische Krystalle bald darauf von J. Beckenkamp[2]) bewahrheitet worden, der die Winkeländerungen am Adular, Anorthit und Axinit bei Temperaturänderungen bis zu 200° mass und überaus sorgfältig daraus die Lagenänderung der Ausdehnungsaxen berechnete. Der monosymmetrische Adular gab keine merkliche Drehung der Ausdehnungs-

[1]) Ztschr. f. Kryst. 4, 337. 1880.
[2]) Ztschr. f. Kryst. 5, 436. 1881.



axen zu erkennen, beim asymmetrischen Anorthit dagegen wandern sie ausserordentlich stark, in einzelnen Fällen um 25°.

Eine spätere Arbeit [1]) liess auch beim monosymmetrischen Gypse keine Wanderung der Ausdehnungsaxen erkennen.

Fletcher hat [2]) die Messungen Beckenkamps am Anorthit nach neuen Methoden berechnet und gezeigt, dass die berechnete starke Wanderung der Ausdehnungaxen aus sehr geringen Winkeländerungen sich ergiebt. Man kann dieselbe daher nicht als streng bewiesen ansehen, um so weniger, als jüngst Schrauf [3]) gezeigt hat, welch beträchtlichen Fehlern die Winkelmessungen am Goniometer bei Anbringung einer einseitigen Wärmequelle, die Beckenkamp benutzt hat, ausgesetzt sind.

20. **Kohäsion der Krystalle.** [4]) Die auffallende Fähigkeit zahlreicher krystallinischer Stoffe, sich nach bestimmten Ebenen so spalten zu lassen, dass glänzende, ebene Flächen entstehen, ist sehr lange bekannt. Dass diese Spaltungsflächen in engster Beziehung zu der Krystallform stehen, ist wohl zuerst von Huyghens (1629—1695) erkannt worden. Derselbe zog aus der rhomboedrischen Spaltbarkeit des Kalkspates Schlüsse auf die molekulare Struktur dieses Minerals, und verwertete die so gewonnenen Anschauungen zu einer Theorie der doppelten Brechung des Lichtes, die noch gegenwärtig gültig ist. Noch allgemeiner erkannte die Beziehung zwischen den durch Spaltungen zu erzielenden Hauptrhomboedern und den mannigfaltigen anderen Formen dieses Minerals der Chemiker Torbern Bergmann (1735—1784).

Eine weitergehende Kenntnis dieser Erscheinung ist in der Folge nur insofern gewonnen worden, als die grössere oder geringere Ausbildung derselben bei zahlreichen Krystallen beobachtet und registriert worden ist, wobei festgestellt werden konnte, dass an demselben Krystalle häufig verschiedene, krystallographisch nicht gleichwertige Spaltungsflächen auftreten. Dieselben unterscheiden sich dann auch jedesmal durch den Grad der Spaltbarkeit.

Unmittelbar an die Spaltungsflächen schliessen sich die von E. Reusch [5]) beobachteten Gleit- und Schlagflächen. Erstere entstehen durch einen stetigen Druck nach einer krystallographisch orientierten Richtung und sind von den durch Spaltung zu erhaltenden Flächen stets verschieden. Steinsalz spaltet z. B. ausgezeichnet nach den Würfelflächen; die Gleitflächen dagegen liegen den Flächen des Rhombendodekaeders parallel,

---

[1]) ib. 6, 450. 1882. [2]) ib. 8, 455. 1883. [3]) ib. 9, 433. 1884. [4]) Die historischen Notizen sind meist entnommen aus F. v. Kobell, Gesch. der Mineralogie. München 1864. [5]) Pogg. 132, 441. 1867; ib. 136, 130. 1868.

nach welchen eine Spaltung nie gelingt. Auf die eigentümliche Bildung von Zwillingslamellen durch Druck im Kalkspat kann ich hier nur hinweisen.

Die Schlagflächen, welche man erhält, wenn man einen Körner (stumpfen Kegel von Stahl) auf eine Krystalllamelle setzt und demselben einen leichten Schlag giebt, stimmen meist mit den Gleitflächen, kombinieren sich aber auch häufig mit den gewöhnlichen Spaltungsflächen. Sie haben sich in einzelnen Fällen als praktisch bedeutsam für die Auffindung der Symmetrieebenen in rhombischen und monosymmetrischen Krystallen erwiesen, worauf hier nur hingedeutet werden kann.

Der erste Versuch einer numerischen Auswertung der verschiedenen Kohäsionsverhältnisse, welche die Spaltbarkeit bedingen, ist von Sohncke[1]) gemacht worden, indem derselbe Steinsalzstäbchen, welche nach krystallographisch verschiedenen Richtungen geschnitten waren, durch angehängte Gewichte zerriss. Dazu war in der Richtung der Hauptaxen das kleinste erforderlich, während alle anderen Richtungen grössere Gewichte tragen konnten. Dabei erfolgte die Zerreissung stets nach der Würfelfläche, so dass der eigentliche Zweck der Untersuchung, die Kohäsion nach verschiedenen Richtungen zu messen, nicht erreicht wurde.

Zwischen dem Gewicht, durch welches ein normal zur Spaltfläche geschnittenes Stück zerriss, und dem, welches nach irgend einer anderen Richtung eine Trennung in der Würfelfläche bewirkt, entwickelt Sohncke eine einfache Beziehung. Da nämlich die Tragfähigkeit der Trennungsfläche proportional ist, so wächst sie bei schräger Richtung derselben im umgekehrten Verhältnis des Richtungskosinus. Statt des Querschnittes Q des untersuchten Stabes ist $Q' = \frac{Q}{\cos\alpha}$ einzuführen, wobei α den Winkel zwischen der Würfelnormale und der Längsrichtung des Stäbchens darstellt. Ferner wirkt von der in der Längsrichtung angreifenden Kraft nur eine Komponente normal zur Trennungsfläche, welche dem Kosinus desselben Winkels proportional ist, und das Stäbchen wird ein in demselben Masse grösseres Gewicht tragen. Wir haben somit das Verhältnis der Tragfähigkeiten $C : C_\alpha = 1 : \frac{1}{\cos^2\alpha}$, oder $C_\alpha = \frac{C}{\cos^2\alpha}$.
Nun hatte Sohncke gefunden, dass im Durchschnitt ein Quadratmillimeter Steinsalz 35·0 Loth trug. Versuche mit Stäbchen normal zur Fläche des Rhombendodekaeders gaben im Mittel 69·7. Die obige Formel verlangt, da α in diesem Falle $= 45^0$, also $\cos\alpha = \sqrt{1/2}$ ist, 70·0 Loth, ein Resultat,

[1]) Pogg. 137, 177. 1869.

welches ausgezeichnet stimmt. Normal zur Oktaederfläche ist $\cos\alpha = \sqrt{1/3}$ und die Tragfähigkeit wurde im Mittel 75·2 gefunden, während sie nach der Formel 105 betragen müsste. Der Autor weist darauf hin, ob nicht bei der starken Neigung der Trennungsfläche gegen die Zugrichtung die horizontale Komponente, die ein Abschieben bewirkt, schon einen merklichen Einfluss gewonnen hat.

Versuche, ein Zerreissen nach anderen Richtungen, als den Spaltungsflächen zu erzwingen, gaben nur unvollkommene Resultate. Zuweilen wurden Rhombendodekaederflächen erhalten, jedoch untermischt mit Würfelflächen. Jedenfalls muss die Kohäsion nach anderen Richtungen noch grösser sein, als die oben gefundenen Werte 69·7 und 75·2, da sonst nicht die Trennung nach Würfelflächen eingetreten wäre; sie ist sogar wahrscheinlich grösser, als die Formel $\frac{C}{\cos^2\alpha}$ sie für den Zusammenhang nach der Würfelfläche giebt.

21. **Elasticität der Krystalle.** Die elastischen Eigenschaften krystallisierter Körper haben ein besonderes Interesse dadurch, dass sie zwischen regulären Krystallen und isotropen Mitteln Unterschiede erkennen lassen, während in anderer Beziehung, z. B. Lichtbrechung, Wärmeleitung, Ausdehnung durch die Wärme u. s. w. beide sich völlig gleich verhalten.

Qualitativ hatte bereits 1823 Savart[1]) Elasticitätsunterschiede an Krystallen wahrgenommen, als er an Platten von Quarz, Kalkspat und Gyps Klangfiguren erzeugte und Verzerrungen derselben gegen ihre gewöhnlichen Formen, die sie an isotropen Platten zeigen, beobachtete. Später hat Angström[2]) die Versuche erweitert.

Im Anschluss an eine von F. E. Neumann gegebene Theorie der Elasticität in Krystallen, welche im Gegensatze zu den älteren Arbeiten von Navier, Poisson u. a. zu Verschiedenheiten der Elasticität in regulären Krystallen je nach der krystallographischen Lage führte, sind dann die ersten quantitativen Versuche zur Bestimmung der Elasticitätskonstanten krystallisierter Mittel ausgeführt worden, zuerst von Baumgarten[3]) am Kalkspat und später von W. Voigt[4]) am regulären Steinsalz. Ich beginne mit dem Berichte über die letzteren.

Die erwähnte Theorie Neumanns enthält dem Einflusse der krystallographischen Orientierung entsprechend, neben den zwei Konstanten (vergl. S. 606), welche die Elasticitätsverhältnisse isotroper Mittel bestimmen, noch eine dritte, welche von der Richtung abhängt. Nennt man

---

[1]) A. ch. ph. 40, 5. 1829; auch Pogg. 16, 206. 1829. [2]) Pogg. 86, 206. 1852 aus Vet. Ak. Hand. 1850. [3]) Pogg. 152, 369. 1874. [4]) Pogg. Erg. 7, 1. 1876.

erstere A und B, die letzte ε, so gilt für den Elasticitätsmodulus[1]) E die Beziehung

$$\frac{1}{E}=\frac{1}{2\varepsilon}-\frac{A}{(A-B)(A+2B)}-\left(\frac{1}{2\varepsilon}-\frac{1}{A-B}\right)(\cos^4\alpha+\cos^4\beta+\cos^4\gamma),$$

wo α, β, γ die Winkel sind, welche die Längsaxe des untersuchten Stabes mit den Krystallaxen macht. Bei isotropen Mitteln wird $\varepsilon=\frac{A-B}{2}$, wodurch der zweite von der Richtung abhängige Teil des Ausdruckes wegfällt, indem der Faktor gleich Null wird.

Für Krystalle ist das Elasticitätsproblem komplizierter als für isotrope Körper, denn Beobachtungen von Längsdehnungen oder Biegungen allein genügen nicht, um die drei Konstanten zu bestimmen, sondern es müssen solche anderer Art, am zweckmässigsten Torsionsbeobachtungen mit jenen kombiniert werden. Voigt hat die entsprechenden Bestimmungen gemacht und überall die Theorie bestätigt gefunden. Um eine Vorstellung von den beobachteten Unterschieden zu geben, teile ich die von Voigt gefundenen Elasticitätsmoduln für die drei Richtungen senkrecht zur Würfelfläche (W), zur Rhombendodekaederfläche (R) und zur Oktaederfläche (O) mit. Es wurde gefunden:

W	R	O
4090	3400	3200
4110	3430	3190
4110	3400	3190
4103	3410	3193

Die Zahlen sind, wie der Vergleich der einzelnen, an verschiedenen Stäbchen erhaltenen Resultate zeigt, auf weniger als ein Prozent sicher und zeigen sehr erhebliche Verschiedenheiten je nach der Richtung. Der fundamentale Unterschied zwischen regulären Krystallen und isotropen Körpern ist dadurch experimentell erwiesen.

Dies Resultat ist bald darauf von Groth[2]) auf einem anderen Wege bestätigt worden. Derselbe erzeugte Klangfiguren in dünnen Kalkspatstäbchen und bestimmte daraus die Wellenlänge eines gegebenen Tones. Da diese der Quadratwurzel aus der Elasticität proportional ist, so liess sich das Verhältnis der letzteren bei verschiedener Orientierung der Stäbchen feststellen. Es wurde so zwischen dem Minimum und Maximum der Elasticität das Verhältnis 1 : 1·19 gefunden, während Voigt 1 : 1·22 angiebt.

[1]) Das Gewicht, welches unter Voraussetzung der unbeschränkten Gültigkeit des Elasticitätsgesetzes einen Stab auf das Doppelte verlängern würde, heisst nach Th. Young der Elasticitätsmodulus.

[2]) Ztschr. d. deutschen geol. Gesellschaft 27, 740. 1875.



Die viel komplizierteren Ergebnisse, welche Baumgarten an Kalkspatstäbchen erhielt, kann ich im einzelnen nicht darlegen; ich begnüge mich mit der Wiedergabe der Kurven, welche die Grösse der Biegung in ihrer Abhängigkeit von der Richtung bei Stäbchen anzeigt, welche parallel einem Hauptschnitte geschnitten sind. Das Auffallendste ist hierbei, dass keine Symmetrie um die Hauptaxe cc′ stattfindet. Das Minimum zeigt sich in der Richtung der Rhomboederkanten, das Maximum nach der kurzen Rhombusdiagonale. Die Übereinstimmung dieser Resultate mit der allgemeinen Theorie der Elasticität krystallisierter Medien ist später von W. Voigt nachgewiesen worden; letzterer hat auch die allgemeinen Formeln entwickelt,[1]) um aus Biegungs- und Drillungsbeobachtungen die Elasticitätskonstanten der Krystalle zu bestimmen.

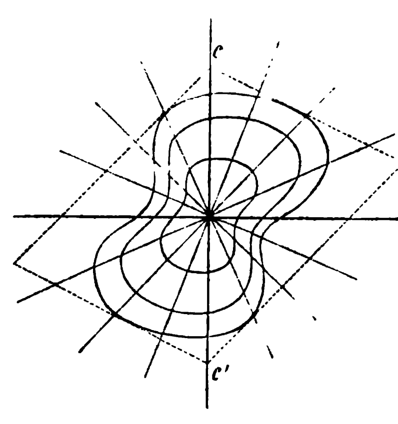


Fig. 112.

Von K. R. Koch[2]) ist 1878 auf den Vorschlag Warburgs ein Verfahren ausgearbeitet worden, welches gestattet, sehr kleine Stäbchen von 1·5 bis 2 cm Länge zu benutzen. Es beruht auf dem von Fizeau zur Bestimmung der Wärmeausdehnung angewandten Prinzipe, kleine Längenänderungen durch Verschiebung der Interferenzfranzen, welche zwischen der veränderlichen und einer parallelen festen Fläche im Natriumlicht entstehen, zu messen.

In der oben citierten ersten Abhandlung giebt Koch wesentlich vorbereitende Messungen und solche am Steinsalz, welches bereits von Voigt untersucht war; eine spätere[3]) Arbeit enthält Messungen am Sylvin und chlorsauren Natron. Von letzterem Salze konnten indessen nur wenige Daten erhalten werden. Die Resultate sind, wenn E den Elasticitätsmodul bedeutet:

	E_1 senkrecht zur Würfelfläche	E_2 senkrecht zur Dodekaederfläche	$E_1 : E_2$
Steinsalz	4030	3395	1·188
Sylvin (KCl)	4010	2088	1·92
Chlorsaures Natron	4047	3190	1·27

Voigt hatte für Steinsalz 4103 und 3410 gefunden. Auffällig ist die

[1]) Wied. 16, 273. 1882. [2]) Wied. 5, 251. 1878. [3]) Wied. 18, 325. 1883.

Übereinstimmung der Elasticitätsmoduln senkrecht zur Würfelfläche für die drei untersuchten regulären Salze.

22. **Härte der Krystalle.** Der Widerstand fester Stoffe gegen Verletzungen durch eindringende spitze Körper ist zuerst von Hauy zur wissenschaftlichen Charakteristik verschiedener Mineralien verwertet worden. Hauy stellte vier Grade auf: Körper, welche den Quarz ritzen, solche die Glas, solche die Kalkspat ritzen und endlich solche, die weicher sind, als Calcit. Die Idee wurde von Mohs weiter entwickelt, indem dieser 10 Grade aufstellte, welche vom Talk bis zum Diamant aufsteigen: als Vergleichsobjekte dienen nur Mineralien und zwar 1. Talk, 2. Steinsalz, 3. Kalkspat, 4. Flussspat, 5. Apatit, 6. Orthoklas, 7. Quarz, 8. Topas, 9. Korund, 10. Diamant. Der Grad der Härte wird dann einfach durch die entsprechende Zahl bezeichnet; fällt ein Mineral zwischen zwei Stufen, so dass es die eine Nummer ritzt, während es von der nächst höheren geritzt wird, so wird zu der unteren Zahl 0·5 hinzugefügt. Dass diese Zahlen kein Mass der Härte, sondern nur eine Stufenleiter derselben geben, braucht kaum erwähnt zu werden.

Dass nicht alle Flächen eines Krystalles, auf diese Weise geprüft, sich gleichartig verhielten, war bereits Hauy bekannt, der dem Disthen aus dem Grunde seinen Namen gab, weil er auf seinen grossen Flächen von einer Stahlspitze geritzt wurde, während die kleinen Seitenflächen nicht angegriffen wurden. Genauer wurde die Erscheinung von Frankenheim [1]) untersucht. Derselbe fand, dass krystallographisch gleichwertige Flächen in gleicher Richtung stets dieselbe Härte hatten, während verschiedene Flächen und verschiedene Richtungen derselben Fläche eines Krystalles beträchtliche Unterschiede zeigen konnten. Indessen stellte Frankenheim seine Versuche nur qualitativ an, indem er Stifte von verschiedenem Metall über die Flächen führte und den Druck schätzte, welchen er dabei mit der Hand ausübte.

Seebeck ersetzte zuerst [2]) die Hand durch einen Hebel, welcher mit bestimmten Gewichten belastet wurde; eine Stahlspitze wurde dadurch gegen die Krystallfläche gedrückt, während diese langsam unter der Spitze fortbewegt wurde. Bei einem bestimmten Gewichte drang die Spitze ein und hinterliess einen Strich.

Seebeck untersuchte nach seiner Methode Kalkspat und Gyps und konstatierte bei dem einen erhebliche Verschiedenheiten in derselben Fläche je nach der Richtung, doch scheint sein Apparat nicht sehr sicher

[1]) De crystallorum cohaesione 1829, auch Baumgartens Ztschr. 9. 1833.
[2]) Programm des Berlinischen Realgymnasiums 1833.



funktioniert zu haben, da seine Angaben von denen Frankenheims sowie späterer Beobachter stark abweichen.

Mit einem ganz ähnlichen Apparate arbeitete R. Franz;[1]) für weiche Mineralien fand er ihn indes nicht anwendbar. Er benutzte daher in zweiter Reihe eine andere Anordnung, indem er das Gewicht bestimmte, durch welches eine in gewisser Weise belastete und in die Fläche eindringende Spitze eben vorwärts bewegt wurde. Während beim ersten Apparate der Zunahme der Härte eine Zunahme des Gewichtes entsprach, war beim zweiten umgekehrt ein um so grösseres Gewicht erforderlich, je weicher die Fläche war, und je tiefer daher die Spitze eindrang.

Die allgemeinen Resultate der mit beiden Vorrichtungen ausgeführten Versuche waren folgende.

Die Ursachen der grösseren oder geringeren Härte in ein und derselben Krystallfläche sind die Spaltungsrichtungen. Die Richtung, in welcher letztere die Krystallfläche durchschneiden, ist die härteste; senkrecht dazu ist die Richtung der geringsten Härte. Das Resultat ist von vornherein wahrscheinlich, da ja die Spaltbarkeit ein Anzeichen für einen geringsten Zusammenhang in der Richtung senkrecht zur Spaltungsebene ist. Dabei ist aber das Resultat verschieden, je nachdem die Spaltungsfläche senkrecht zur untersuchten Fläche steht oder nicht. Im ersten Falle ist der Sinn, in welchem innerhalb der gegebenen Richtung die Spitze geführt wird, ohne Einfluss auf das Resultat, im anderen Falle dagegen vom allergrössten. Liegt die Spaltungsfläche so, dass sie von dem berührten Punkt nach der Richtung, in welcher die Spitze bewegt wird, in den Krystall hineingeht, so ist die Härte viel geringer, als in der entgegengesetzten Richtung.

Dieser Unterschied wird am klarsten, wenn man die Spitze auf der Krystallfläche einen Kreis einmal in einem, sodann im entgegengesetzten Sinne beschreiben lässt. Die nachstehende Fig. 113 stellt eine Fläche des Kalkspatrhomboeders dar; die Dicke der Kreislinien soll die Tiefe des Eindringens der Spitze veranschaulichen, der Pfeil die Richtung, in welcher die Spitze bewegt wird.

Um die Härteverhältnisse auf einer Fläche mit einem Blick überschauen zu lassen, hat Franz die Gewichte, welche zum Ritzen erforderlich sind, als Längen in den entsprechenden Richtungen aufgetragen. Man erhält dadurch eine geschlossene Kurve, deren Symmetrieverhältnisse von denen des Krystalls und von der Orientierung der untersuchten Fläche zu den Symmetrieebenen abhängen. Beispielsweise ist in der

---

[1]) Pogg. 80, 37. 1850.

Fig. 114 die Kurve für die normale Rhomboederfläche des Kalkspates gegeben; durch die Ecke c geht die Hauptaxe.

Wenn die untersuchte Fläche von zwei verschiedenen Spaltungsrichtungen geschnitten wird, so liegt die grössere Härte in der Richtung der besseren Spaltungsfläche. Je geringer die Leichtigkeit ist, mit welcher der Krystall sich spalten lässt, um so mehr verschwinden die Unterschiede.

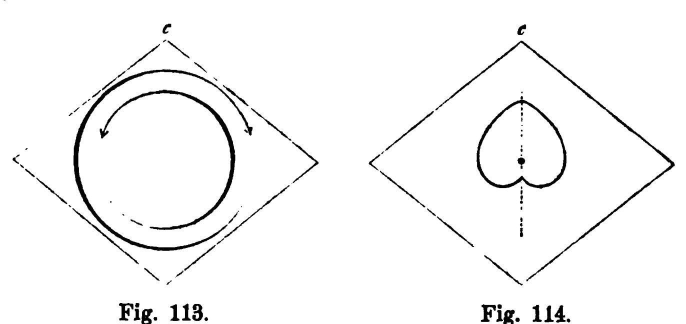


Fig. 113. Fig. 114.

Die krystallographisch gleichwertigen Flächen desselben Krystalles zeigen gleiche Härte in gleicher Orientierung; verschiedene Flächen dagegen verschiedene Härten. Die härteste Fläche ist diejenige, welche von der Ebene der vollkommensten Spaltbarkeit geschnitten wird; die weichste ist diese Ebene selbst.

Schliesslich versuchte Franz, die von Mohs aufgestellte Härteskala numerisch zu bestimmen; er erhielt folgende Tabelle:

Fundort	Stahlspitze		Diamant	
1. Gyps Wernigerode	1·1	1·5	—	
„ Montmartre	2·0			
2. Kalkspat Island	7·9	9·0	—	
„ „	10·1			
„ Brilon	9·0			
3. Flussspat Devonshire*)	36		—	
4. Apatit New-York	163		12	
5. Feldspat Schlesien*)	283	260	21	20
„ Labrador*)	236		19	
6. Quarz Schlesien*)	—		33	34
„ Schweiz*)	—		35	
7. Topas Brasilien*)	—		44	43
„ Sachsen*)	—		42	
8. Saphir China*)	—			51
„ Ceylon*)	—			
„ Tibet*)	—			

*) geschliffene Fläche.

Die Stahlspitze selbst wurde bei einem Gewicht von 23 g durch den Diamanten geritzt.

Nahezu gleichzeitig mit Franz und unabhängig von demselben konstruierten Grailich und Pekárek[1]) einen ähnlichen Apparat, welchen sie Sklerometer nannten. Derselbe war in seinem mechanischen Teile mit zahlreichen Vervollkommnungen versehen, doch waren die einzelnen Messungen keineswegs sehr übereinstimmend, da, wie es scheint, die Flächen der Krystalle selbst zahlreiche Unregelmässigkeiten aufweisen. So änderte sich z. B. das zu einer Ritzung in bestimmter Richtung erforderliche Auflagegewicht beim Kalkspat zwischen 0·80 und 1·20 g, wenn auch meist die Unterschiede kleiner waren. Sie veröffentlichten vorbereitende Messungen am Kalkspat, aus welchen sich grosse Unterschiede je nach der Richtung des Ritzens und der Lage der Fläche ergaben, doch kam es nicht zu einer eingehenden Untersuchung.

Erst zwanzig Jahre später diente derselbe Apparat für diesen Zweck, indem F. Exner[2]) an siebzehn verschiedenen Krystallen die Härte in verschiedenen Flächen und nach mannigfaltigen Richtungen untersuchte. Eine Bestimmung der Härteverschiedenheiten an verschiedenen Objekten hält Exner für unmöglich, da die Erkennung eines Eindrucks auf der Fläche ganz wesentlich von der Glätte derselben abhängt; da diese nicht bei allen Flächen gleich sein kann, so sind die Resultate nicht vergleichbar. Wohl aber liessen sich die von der Richtung abhängigen Härteunterschiede in einer und derselben Fläche mit einiger Sicherheit bestimmen, indem sich bei der Untersuchung gleichnamiger Flächen zwar die absoluten Werte verschieden, die relativen aber übereinstimmend herausstellten.

Als allgemeines Resultat liessen sich zunächst Symmetrieverhältnisse in der Abhängigkeit der Härte von der Richtung erkennen, welche der durch die Krystallform gegebenen Symmetrie entsprachen. So waren die Maxima und Minima der Härte auf den Würfelflächen regulärer Krystalle um zwei senkrechte, den Axen entsprechende Richtungen gleichwertig verteilt, die Basisflächen der quadratischen Krystalle zeigten ähnliche, die Prismenflächen dagegen eine geringere Symmetrie mit zwei verschiedenen Symmetrieaxen u. s. w.

Diejenige Eigenschaft aber, von der die Unterschiede der Härte am deutlichsten abhängen, ist, wie schon die früheren Beobachter gefunden hatten, die Spaltbarkeit. Je mehr diese ausgeprägt ist, um so mehr

[1]) Sitzungsber. d. Wiener Ak. 13, 410. 1854. [2]) Unters. über die Härte an Krystallflächen. Preisschrift d. Wiener Akademie. 1873.

wechselt die Härte mit der Richtung. Am deutlichsten zeigt sich diese Beziehung bei solchen Krystallen, welche keine irgendwie deutliche Spaltbarkeit besitzen; bei ihnen (chlorsaures Natron, unterschwefelsaures Bleioxyd u. a.) ist die Härte auf jeder Fläche nach allen Richtungen dieselbe.

Exner stellt eine Beziehung halb empirischen Charakters zwischen der Härte und der Spaltbarkeit auf. Ist zunächst nur eine Spaltungsebene normal zur untersuchten Fläche gegeben, so wird die Härte dargestellt sein durch einen Ausdruck von der Form $h = a + b \sin \varphi$, wo φ den Winkel zwischen Spaltungs- und Ritzungsrichtung darstellt. Sind noch andere, gleichfalls normale Spaltungsebenen vorhanden, so treten ähnliche Werte hinzu; allgemein wird $h = a + b \sin \varphi + c \sin \psi + \ldots$.

Ist die Spaltungsfläche gegen die Beobachtungsebene um den Winkel A geneigt, so giebt Exner den Ausdruck $h = a + b(\sin \varphi \pm \cos A \sqrt{\sin \varphi})$, welcher für den Fall mehrerer Spaltungsflächen entsprechend erweitert werden kann. Eine theoretische Begründung der Formel fehlt, doch zeigen die nach ihr berechneten Verschiedenheiten der Härte eine ziemlich gute Übereinstimmung mit den Versuchen, die freilich selbst schwerlich genauer als auf $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ ihres Wertes bestimmt sind. Die Konstante b erscheint dabei in interessanter Weise als ein Mass der Spaltbarkeit.

Exner fasst die Resultate seiner Arbeit folgendermassen zusammen:

1. Es steht die Härtekurve (vgl. S. 669) einer Fläche in keinem direkten Zusammenhange mit dem Krystallsysteme, dem die untersuchte Substanz angehört.

2. Die Gestalt der Härtekurve einer Fläche hängt ab von den Spaltungsebenen, welche dieselbe durchschneiden und die Art dieser Abhängigkeit lässt sich durch algebraische Ausdrücke mit grosser Annäherung darstellen.

3. Es lassen sich die Konstanten der Spaltbarkeit durch die sklerometrische Untersuchung derselben bestimmen.

4. Sind die Konstanten für einen Krystall bestimmt, so kann man auch für jede beliebige Fläche desselben die ihr entsprechende Härtekurve angeben.

23. **Beziehung der Härte zum Atomvolum.** Die schon im ersten Kapitel besprochenen Versuche, einfache Beziehungen zwischen Atomvolum und Härte aufzustellen, erstrecken sich auch auf Krystalle. Im Jahre 1852[1]) hat Kenngott den Satz aufgestellt, die Härte sei umgekehrt proportional der Atomdistanz, also der dritten Wurzel aus dem Atom-

---

[1]) Jahrb. d. geol. Reichsanstalt. Wien 1852.

volum. Schrauf[1]) formuliert ähnliche Sätze in angemessener Beschränkung, die er folgendermassen ausspricht und begründet:

1. Die Härte allotroper Körper ist deren Dichte proportional.

	Dichte	Härte nach Mohs
Aragonit	2·95	3·5—4·0
Kalkspat	2·72	2·5—3·5
Rutil	4·26	6·0—6·5
Brookit	4·15	6·0
Anatas	3·90	5·5—6·0

2. Reguläre Substanzen von chemisch analoger Zusammensetzung, zeigen Härtegrade, die für die betreffende Reihe dem Atomvolume umgekehrt[2]) proportional sind:

	Atomvolum	Härte
a) Bleiglanz PbS	31·8	2·5
Greenockit CdS	29·9	3·0—3·5
Zinkblende ZnS	24·0	3·5—4·0
Manganblende MnS	21·8	3·5—4·0
Pyrrothin FeS	19·6	3·5—4·5
b) Pyrit FeS_2	24·0	6·0—6·5
Hauerit MnS_2	34·0	4·0

3. Für Reihen chemisch und krystallographisch isomorpher Substanzen ist die Härte dem Atomvolume (und Krystallvolume) umgekehrt proportional und bilden die Differenzen parallel laufende Reihen.

	Atomvolum	Härte
a) Arsen As	13·1	3·5
Antimon Sb	18·0	3·0—3·5
Wismuth Bi	21·1	2·0—2·5
b) Korund Al_2O_3	25·3	9·0
Eisenglanz Fe_2O_3	30·6	6·0
Titaneisen $FeTiO_3$	32·8	5·5
c) Aragonit $CaCO_3$	33·8	3·5—4·0
Strontianit $SrCO_3$	40·9	3·5
Witherit $BaCO_3$	45·7	3·0—3·5

Schrauf hebt ausdrücklich hervor, dass nur analoge Stoffe mit isomorphen Formen sich vergleichen lassen. In der That ist es einleuchtend, dass nicht nur die verschieden dichte Anordnung der Atome, sondern die verschiedene Stärke ihrer gegenseitigen Anziehung die Härte bedingt; ob diese bei isomorphen Körpern gleich ist, muss wohl auch als zweifelhaft angesehen werden.

24. **Ätzfiguren.** Die allgemeine Eigenschaft der Krystalle, nach verschiedenen Richtungen verschieden sich zu verhalten, macht sich, wie

[1]) Pogg. 134, 422. 1868. [2]) „umgekehrt" fehlt im Original.

F. Daniell[1]) schon 1816 fand, selbst beim chemischen Angriffe geltend. Alaun, Borax, Kupfervitriol, Bittersalz und Salpeter gaben beim Behandeln mit Wasser Eindrücke zu erkennen, welche in engster Beziehung zur Krystallform standen; gleiche Resultate gab Kalkspat mit Essigsäure, Wismuth, Antimon, Schwefelblei mit Salpetersäure, Quarz mit Flusssäure.

Diese Beobachtung, sowie eine analoge von Brewster, blieb lange unbeachtet. Erst 1855 zeigte Leydolt[2]) wieder, wie man durch Anätzen von Quarzkrystallen mit sehr verdünnter Flusssäure ein Bild von der Struktur des Krystalls bekommen könne. Er fasst die Ergebnisse seiner Arbeiten in folgenden Sätzen zusammen:

a) Durch die Einwirkung einer langsam lösenden Flüssigkeit entstehen auf den natürlichen oder künstlich erzeugten Flächen der Krystalle regelmässige Vertiefungen, welche ihrer Gestalt und Lage nach ganz genau der Krystallreihe entsprechen, in welche der Körper selbst gehört.

b) Diese Vertiefungen sind gleich und in einer parallelen Lage, soweit das Mineral ein ganz einfaches ist, dagegen bei jeder regelmässigen oder unregelmässigen Zusammensetzung verschieden gelagert.

c) Die Gestalten, welche diesen Vertiefungen entsprechen, kommen, wie man aus allen Erscheinungen schliessen muss, den kleinsten regelmässigen Körpern zu, aus welchen man sich den Krystall zusammengesetzt denken kann.

Gegen den letzten Satz hat J. Hirschwald[3]) Einwendungen erhoben, indem er die Eindrücke nicht dem rein und einfach ausgebildeten Krystalle zuschrieb, sondern dieselben aus der Zusammensetzung zahlreicher Krystalle in paralleler Lage und der später erfolgten Ausfüllung der gebliebenen Zwischenräume mit weniger widerstandsfähigem Materiale ableitete. Indessen dürfte doch die grosse Allgemeinheit und Gleichheit der fraglichen Erscheinung gegen diese Anschauung sprechen.

Die Weiterführung der Untersuchungen ist in der Folge von mehreren Forschern in die Hand genommen worden, unter welchen sich H. Baumhauer ganz besonders auszeichnet. Seine zahlreichen, in Poggendorffs Annalen seit 1869 (Bd. 138) und später im neuen Jahrbuche für Mineralogie veröffentlichten Arbeiten gestatten keinen Auszug. Ich muss mich begnügen mitzuteilen, dass die Orientierung der Ätzeindrücke nach krystallographisch bestimmten Richtungen sich meist hat nachweisen lassen; wo sie fehlte, dürfte die unscharfe Ausbildung der Formen die Erklärung geben. Die Untersuchung isomorpher Körper gab in einzelnen Fällen,

[1]) Quart. Journ. of Sc. and Arts 1816, S. 24; auch Schweigg. 19, 38. 1817.
[2]) Wien. Ak. Ber. 15, 95. 1855. [3]) Pogg. 137, 548. 1869.



z. B. bei den monosymmetrischen Doppelsulfaten der Magnesiareihe, vollkommen analoge Ätzfiguren, in anderen Fällen, wie bei den rhomboedrischen Carbonspäten, dagegen Abweichungen.

Von grösster Bedeutung hat sich die Methode zur Entscheidung der hemiedrischen oder tetartoedrischen Natur der Krystalle erwiesen. Wie oben hervorgehoben wurde, giebt es zahlreiche Formen solcher Krystalle, welche sich geometrisch nicht von holoedrischen unterscheiden; beim Anätzen kommt dagegen ihre Verschiedenheit sofort zu Tage, indem die Vertiefungen abwechselnd entgegengesetzte Lagen haben. Beispiele dafür sind das chlorsaure Natron[1]) und der Quarz[2]).

25. **Verwitterungsfiguren.** Im Anschlusse an die Ätzfiguren soll hier noch der Erscheinungen gedacht werden, welche bei der Verwitterung wasserhaltiger Krystalle auftreten. Faraday hatte schon vor langer Zeit darauf hingewiesen, dass von unverletzten Krystallflächen das Krystallwasser nicht entweicht; Glaubersalzkrystalle, die mit Vorsicht aus ihrer Mutterlauge entfernt waren, liessen sich wochenlang in einer Schale, nur mit Papier bedeckt, in trockener Luft aufbewahren, ohne an Glanz zu verlieren, während gewöhnliche Krystalle in wenigen Stunden zu verwittern anfangen. Ritzt man die Oberfläche, so beginnt die Verwitterung von der Verletzung aus und pflanzt sich regelmässig in den Krystall hinein fort.

Die dabei auftretenden Gestalten sind von C. Pape[3]) eingehend untersucht worden. Er fand sie im engsten Zusammenhange mit der Krystallform stehend, und zwar so, dass sie im allgemeinsten Falle ein dreiaxiges Ellipsoid bilden, welches bei quadratischen Krystallen in ein Rotationsellipsoid und bei regulären in eine Kugel übergeht. Die untersuchten hexagonalen Krystalle, welche sämtlich rhomboedrisch waren, gaben merkwürdigerweise nicht das erwartete Rotationsellipsoid, sondern eine Kugel, wie die regulären.

Der Nachweis dieser Beziehungen wurde so geführt, dass die möglichst ebenflächig ausgesuchten Krystalle in einem Luftbade bei passender Temperatur so lange erwärmt wurden, bis sie sich mit kleinen Flecken von 0·2 bis 0·3 mm Durchmesser bedeckt hatten. Diese erwiesen sich unter dem Mikroskop stets als Kreise oder elliptische Gestalten; die Axen der letzteren lagen auf derselben Krystallfläche stets parallel, auf gleichwertigen Flächen übereinstimmend und zeigten an verschiedenen Individuen stets dasselbe Axenverhältnis.

---

[1]) N. Jahrb. f. Mineral. 1876, 606. [2]) Wied. 1, 147. 1877. [3]) Pogg. 124, 329. 1865; ib. 125, 513. 1865; ib. 133, 364. 1868; ib. 135, 1. 1869.

Beim regulären Chromalaun waren die Flecke stets kreisförmig, ob sie auf Oktaeder-, Würfel- oder Rhombendodekaederflächen entstanden waren. Das quadratische Blutlaugensalz hatte auf den Pyramidenflächen Ellipsen, auf den basischen Endflächen Kreise. Die rhombischen Krystalle des Zinkvitriols und des unterschwefelsauren Natrons zeigten auf sämtlichen Flächen Ellipsen, dagegen die rhomboedrischen unterschwefelsauren Salze des Bleioxyds, Strontians und Kalks sowohl auf den Endflächen, wie auf denen des Grundrhomboeders und des ersten stumpferen Rhomboeders genaue Kreise.

Um eine Vorstellung von der Genauigkeit der erhaltenen Resultate zu geben, teile ich eine Reihe von Messungen am monosymmetrischen Eisenvitriole mit. Pape bezieht die Formen desselben auf ein rechtwinkliges Axensystem, indem er die Hemipyramiden als rhombische Hemimorphien auffasst; er rechtfertigt diese ungebräuchliche Auffassung dadurch, dass die gewählten rechtwinkligen Axen sich auch als die Axen des Verwitterungsellipsoids ausweisen.

Für eine gleichgelegene Pyramidenfläche wurde an verschiedenen Krystallen folgendes Axenverhältnis der Verwitterungsellipsoide erhalten, wobei jede Zahl das Mittel von 3 bis 6 Messungen ist.

$$a : b = 1{\cdot}428,\ 1{\cdot}439,\ 1{\cdot}444,\ 1{\cdot}434,\ 1{\cdot}441,\ \text{Mittel } 1{\cdot}436.$$

Eine anders gelegene, aber krystallographisch gleichwertige Fläche gab

$$a : b = 1{\cdot}421,\ 1{\cdot}425,\ 1{\cdot}437,\ 1{\cdot}410,\ 1{\cdot}438,\ \text{Mittel } 1{\cdot}428.$$

Eine dritte und vierte $a : b = 1{\cdot}407$ und $1{\cdot}420$, $1{\cdot}434$. Das Mittel sämtlicher Beobachtungen ist $a : b = 1{\cdot}429$.

Eine andere Pyramide gab an verschiedenen Krystallen und Flächen

$$a' : b' = 1{\cdot}519,\ 1{\cdot}524,\ 1{\cdot}484,\ 1{\cdot}500,\ 1{\cdot}507,\ 1{\cdot}528,\ 1{\cdot}491,$$
$$1{\cdot}476,\ 1{\cdot}525,\ 1{\cdot}502,\ \text{Mittel } 1{\cdot}509.$$

Wie man sieht, stimmen die einzelnen Resultate bis auf einige Prozente mit dem Mittel, und letzteres erscheint nach diesen Messungen auf weniger als ein Prozent sicher. Pape hat in derselben Weise noch die Axenverhältnisse an acht weiteren Flächen gemessen und aus diesen, sowie den bekannten Neigungen der Flächen zu den krystallographischen Axen die Axe des Ellipsoids, von dem die beobachteten Ellipsen Durchschnitte sind, unter der Annahme berechnet, dass die Axen des letzteren mit den angenommenen krystallographischen Axen zusammenfallen. Daraus ergab sich für das Axenverhältnis des Verwitterungsellipsoids $a : b : c$, wenn die kürzeste Axe $c = 1$ gesetzt wird, folgende Reihe von Werten:

a	b
a = 1·630	b = 1·365
1·547	1·315
1·551	1·421

a = 1·553	b = 1·381
1·556	1·371
	1·407
	1·352

Berechnet man weiter die Form der Ellipsen, welche auf bestimmten Flächen auftreten, aus diesen Axenverhältnissen, so findet man:

beob.	ber.
1·433	1·462
1·429	1·446
1·509	1·514

Es fällt auf, dass die beobachteten und berechneten Verhältnisse, sowie die verschiedenen Zahlenwerte der Ellipsoidaxen viel mehr von einander abweichen, als die Mittelwerte der direkten Beobachtungen, und ein Zweifel, ob das von Pape mit besonderem Nachdrucke hervorgehobene Zusammenfallen der Verwitterungsaxen mit den rechtwinklig angenommenen Krystallaxen durch diese Rechnungen wirklich bewiesen sei, erscheint wohl berechtigt. Pape erklärt die Unterschiede als von Versuchsfehlern herrührend, indem er die Unsicherheit in bezug auf die Bestimmung der Axenlagen der Verwitterungsellipsoide hervorhebt, doch müsste diese sich schon bei den oben mitgeteilten Messungen in entsprechend höherem Grade bemerkbar gemacht haben.

Ähnliche Messungen, die zu gleichen Resultaten führten, auch was das Zusammenfallen der rechtwinklig angenommenen Krystallaxen mit den Verwitterungsaxen anlangt, hat Pape später am asymmetrischen Kupfervitriole [1]) angestellt, doch machen sich auch hier dieselben Bedenken in bezug auf die zum Teil geringe Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung geltend.

Auch spricht es nicht sehr für die Zuverlässigkeit von Papes Messungen, dass das theoretisch höchst unwahrscheinliche Auftreten von Kreisformen auf allen Flächen hexagonaler Krystalle (S. 675), welches derselbe am unterschwefelsauren Kalk, Strontian und Bleioxyd fand, später durch Sohncke [1]) dahin zurechtgestellt wurde, dass die Verwitterungsflächen, wie vorauszusehen war, thatsächlich Ellipsoide sind. Die grösste Verschiedenheit der Axen der Verwitterungsfiguren waren in den Hauptschnitten, also den Ebenen parallel der Hauptaxe zu erwarten. Sohncke schliff daher solche Flächen an und beobachtete mit Hülfe eines Okularmikrometers, das um einen rechten Winkel verstellbar war, je zwei zu einander senkrechte Durchmesser. Dieselben standen am unterschwefel-

[1]) Pogg. 133, 364. 1868.

sauren Strontian im Verhältnisse 1 zu 1·20; der kleinere Durchmesser ist parallel der Hauptaxe. Auf einer natürlichen Rhomboederfläche betrug das Verhältnis 1·152, während die Rechnung unter der Voraussetzung, dass die Verwitterungsfläche ein Rotationsellipsoid ist, dessen Hauptaxe der krystallographischen Hauptaxe parallel geht, 1·153 ergiebt.

Am unterschwefelsauren Kalk wurde das Axenverhältnis gleichfalls 1:1·20 gefunden und der kürzere Durchmesser war der Hauptaxe parallel. Das unterschwefelsaure Bleioxyd dagegen hat Verwitterungsflecke, deren lange Axe senkrecht zur krystallographischen Hauptaxe steht und das Verhältnis 1·10 zu 1 zeigt. Pape hatte nur dies letztere Salz auf natürlichen Rhomboederflächen wirklich gemessen, wo in der That das Verhältnis der beiden Axen von Eins nur wenig abweicht, und bei den übrigen Salzen nach dem Augenmasse geurteilt.

26. **Schluss.** In der Krystallographie macht sich in bezug auf die Wahl der Grundgestalt dieselbe Schwierigkeit geltend, welche uns früher in bezug auf die Wahl des richtigen Atomgewichts unter den möglichen in einfachen rationalen Verhältnissen stehenden Werten entgegengetreten ist. Während aber da die Molekulartheorie eine ziemlich sichere Entscheidung gestattete, fehlt es in der Krystallographie noch ganz an massgebenden Gesichtspunkten, von denen aus die fragliche Wahl getroffen werden kann. Bis jetzt dient der Gesichtspunkt möglichster Einfachheit; man wählt zur Grundform diejenigen Flächen, welche am Krystalle die grösste Ausdehnung zeigen, und in deren Zonen möglichst viele andere Flächen liegen. Wenn eine deutliche Spaltbarkeit vorliegt, so ist häufig durch diese die Grundform unzweifelhaft bestimmt, wie z. B. beim Kalkspat.

Im Anschlusse an derartige Stoffe mit unzweifelhafter Grundform können nun für isomorphe oder homöomorphe (siehe das nächste Kapitel) Bildungen gleichfalls Entscheidungen getroffen werden. Insbesondere erweist sich dann die weiter unten zu besprechende teilweise Ähnlichkeit analog zusammengesetzter Verbindungen, auch wenn sie in verschiedenen Systemen krystallisieren, als Leitfaden für die Auswahl der Grundform, doch sind, je weniger streng die Beziehungen dieser krystallographischen Ähnlichkeit sich formulieren lassen, um so leichter willkührliche Entscheidungen möglich.

In engem Zusammenhange mit diesen Fragen steht die nach der relativen Häufigkeit der verschiedenen Flächen an den Krystallen. Schon eine flüchtige Übersicht der vorhandenen Gestalten zeigt in den unzweifelhaften Fällen des regulären, rhomboedrischen u. s. w. Systems ein un-

---

[1]) Ztschr. f. Kryst. 4, 225. 1880.



bedingtes Vorherrschen der Formen, deren Axenkoeffizienten 1 und ∞ sind. Frankenheim[1]) hat diese Verhältnisse einer besonderen Untersuchung unterzogen und findet, dass in ganz deutlicher Weise die oben Indices genannten reciproken Koeffizienten den kleinstmöglichen Werten 0, 1, 2 und 3 zustreben. Indem er die am Kalkspat beobachteten Flächen kritisch sichtet, gelangt er zu 38 wohl beobachteten Formen. In denselben erscheint

der Index	0	11 mal		der Index	5	11 mal	
„ „	1	35 „		„ „	6	1 „	
„ „	2	21 „		„ „	7	2 „	
„ „	3	23 „		„ „	8	0 „	
„ „	4	9 „		„ „	9	1 „	

Frankenheim hebt besonders hervor, dass dies Gesetz nur für die Indices, nicht aber für die Axenkoeffizienten gelte. Unter den Nebenflächen finden sich sehr häufig solche mit dem Zeichen (123), niemals dagegen solche mit dem Axenkoeffizienten a : 2b : 3c u. dergl., sondern mit a : $\frac{1}{2}$b : $\frac{1}{3}$c gleich 6a : 3b : 2c u. s. w.

Sucht man sich theoretisch von den Ursachen der relativen Häufigkeit der Nebenflächen Rechenschaft zu geben, so dürfte am ehesten die Bravais-Frankenheim-Sohnckesche Theorie der Krystallstruktur Anhaltspunkte dazu liefern. Als Krystallfläche kann nach dieser Theorie jede Ebene auftreten, welche so liegt, dass sie unendlich viele Systempunkte enthält. Fügt man die schon oben ausgesprochene Annahme hinzu, dass eine Fläche relativ um so leichter auftritt, je dichter in ihr die Systempunkte zusammenliegen, so hat man die Möglichkeit einer numerischen Bestimmung der Wahrscheinlichkeit einer Krystallfläche. Man sieht sofort, dass die von Frankenheim gegebene empirische Regel mit der eben gemachten Annahme zusammenstimmt; die genauere Untersuchung des Problems muss hier indessen unterbleiben. Es wäre zu wünschen, dass der Forscher, dem die Theorie der Krystallstruktur ihre neueren Fortschritte ausschliesslich verdankt, sich der Angelegenheit annähme.

---

[1]) Pogg. 95, 347. 1855.

Viertes Kapitel. Isomorphie und Polymorphie.

1. **Beziehung zwischen Form und Zusammensetzung der chemischen Verbindungen.**[1]) Für das erste Auftreten der Erkenntnis, dass jedes chemische Individuum seine eigentümliche Krystallform besitzt, lässt sich eben so wenig ein Zeitpunkt angeben, wie für manche andere stöchiometrische Regel, auf die man erst aufmerksam wurde, nachdem gegen sie Widerspruch erhoben war. So führte schon im Anfange des vorigen Jahrhunderts Stahl unter den Unterschieden des Alkalis im Kochsalz von dem in Pflanzenaschen den an, dass die Salze beider verschiedene Formen haben. Doch konnte naturgemäss erst nachdem dasjenige, was bei den häufig so sehr verschiedenen Formen desselben Stoffes konstant blieb, die krystallographische Grundform, erkannt war, ein Satz, dass demselben Stoffe stets dieselbe Form und verschiedenen Stoffen verschiedene Formen zukommen, formell ausgesprochen werden.

Dies geschah denn auch zu Beginn unseres Jahrhunderts durch Hauy. Die beiden Sätze wurden als Axiome ohne jede Diskussion angenommen und als Grundlage der Kenntnisse über die Beziehungen zwischen Form und chemischer Zusammensetzung betrachtet.

Zwar waren einzelne Thatsachen bekannt, welche sowohl gegen den einen wie gegen den anderen Satz sprachen, indessen hatte man stets gut oder übel durch Hülfshypothesen das Prinzip zu retten geglaubt.

So hatte Klaproth 1798 festgestellt, dass Kalkspat und Aragonit genau dieselben Stoffe in demselben Verhältnis enthalten, obwohl ihre Krystallform grundverschieden ist, und auch die Versuche von Thénard und die von Foucroy und Vauquelin hatten an diesem Befunde nichts geändert. Letztere hatten ihrerseits im Rutil und Anatas einen ähnlichen Fall verschiedener Krystallgestalt bei gleicher Zusammensetzung gefunden. Zur Erklärung der Thatsache stellte Hauy, welcher die obengenannten Sätze ausdrücklich formuliert hatte, die Vermutung auf, dass einer von beiden Stoffen etwas enthalten müsse, was ihm die andere Krystallform erteile. Die oben genannten Forscher hatten nichts gefunden, und selbst als Thénard und Biot 1807 mit allen Hülfsmitteln ihrer Zeit keine Verschiedenheiten der Zusammensetzung ausfindig machen konnten, wurde der Gedanke ernsthaft erwogen, ob nicht doch einem Stoff zwei verschiedene Krystallformen zukommen könnten.

---

[1]) Benutzt wurde H. Kopp, Entwickelung der Chemie. München 1873, sowie der von Arzruni verfasste Artikel „Isomorphie" im Neuen Handwörterbuch der Chemie.



Einige Zeit darauf teilte aber Stromeyer mit, er habe in sämtlichen Aragoniten, die er untersucht hatte, Strontian gefunden. Hier schien sich nun die Vermutung Hauys glänzend zu bestätigen. Der Strontianit krystallisiert in ähnlichen rhombischen Formen wie der Aragonit, und man fand es denkbarer, dass die kleine Menge von kohlensaurem Strontian dem kohlensauren Kalk seine Form sozusagen aufzwinge, als dass dem kohlensauren Kalk als solchem die rhombische Form zu eigen sein könne. Freilich dauerte die Beruhigung nicht lange. Auch nach der von Stromeyer mitgeteilten Methode konnten Bucholz und Meissner in zahlreichen Aragoniten keinen Strontian finden, und man stand wiederum vor der Nothwendigkeit, demselben Stoffe zwei verschiedene Krystallformen zuschreiben zu müssen.

2. **Gleiche Formen bei ungleicher Zusammensetzung.** Auch in bezug auf den anderen Teil des Satzes von Hauy, dass verschiedenen Stoffen verschiedene Formen zukommen, waren noch vor seiner ausdrücklichen Aufstellung Thatsachen bekannt gewesen, welche gegen ihn sprachen. Schon lange wusste man, dass Kupfervitriol und Eisenvitriol in wechselnden Verhältnissen zusammen krystallisieren, dass Alaun Eisen enthalten kann, und dass sich mit schwefelsaurem Ammoniak ebenso gut Alaun erzeugen lässt, wie mit schwefelsaurem Kali — alles Beobachtungen, welche gegen den erwähnten Satz sprechen.

Hauy suchte sich über diese Thatsachen mit der Annahme hinwegzuhelfen, dass die fremden Stoffe den Krystallen nur eingemengt und nicht mit ihnen chemisch verbunden seien. Dafür sprachen die bekannten Rhomboeder von Fontainebleau, welche aus Sand bestehen, welcher durch eine verhältnismässig geringe Menge Kalkspat in die Form des letzteren gebracht ist. Doch wandte Berthollet dagegen ein, dass dieser Annahme die vollkommene Durchsichtigkeit und Homogenität solcher „Mischkrystalle“ widerspreche.

Berthollet benutzte seinerseits solche Vorkommen als Stütze seiner Ansicht, dass chemische Verbindungen nicht in bestimmten Verhältnissen stattfinden müssten. Die Analysen Vauquelins und Klaproths von Granat, Rotgiltigerz und Feldspat hatten zahlreiche wohlgeformte Verbindungen kennen gelehrt, deren Bestandteile scheinbar regellos wechselten, während ihre Form konstant blieb.

Die Entdeckungen Richters, Daltons und Berzelius' hatten freilich bald die Lehre Berthollets in Vergessenheit gebracht, nicht aber jene Widersprüche. Man half sich mit der Annahme Hauys, dass ein Bestandteil dem anderen seine Form mitteile oder aufzwinge, und mehrere Forscher, Gay-Lussac, Bernhardi und namentlich Beudant, beschäftigten sich

mit Feststellungen darüber, wie weit die formgebende Kraft eines Mischbestandteils bei Verminderung seiner Menge wirksam sein könne, ohne die Angelegenheit erheblich zu fördern.

Auch die durch J. N. v. Fuchs[1]) aufgestellte Theorie der vikarierenden Bestandteile, nach welcher bestimmte Elemente durch andere in ihren Verbindungen ersetzt werden können, ohne dass diese einen Einfluss auf die Form ausüben, brachte keine Klärung. Man war immer noch in der Anschauung befangen geblieben, dass ein Bestandteil der Verbindung die Form bestimme, während die übrigen sich indifferent verhielten.

3. **Isomorphie.** Erst eine völlige Umkehr der Betrachtungsweise konnte die gesuchte Aufklärung bringen. Nicht der einzelne Stoff ist es, der die anderen Bestandteile in seine Form zwängt, sondern gerade die Gesamtheit der Bestandteile und die übereinstimmende Art ihrer Zusammensetzung bedingt die Übereinstimmung der Form.

Diese Umkehrung der Betrachtungsweise verdanken wir E. Mitscherlich.[2]) Durch die Untersuchung der phosphorsauren und arsensauren Salze lernte derselbe zwei Reihen von Stoffen kennen, welche trotz ihrer chemischen Verschiedenheit in ihren „Formen so übereinstimmend sind, an Wert und Anzahl der Flächen und Winkel, dass es nicht möglich ist, irgend eine Verschiedenheit, selbst nicht einmal in den Charakteren, die zufällig scheinen, aufzufinden." Mitscherlich führte diese Übereinstimmung auf die Analogie der Zusammensetzung zurück und nicht auf den Gehalt an gleichen Stoffen und sprach allgemein aus, „dass, wenn zwei verschiedene Verbindungen sich mit gleichen Atomen einer dritten verbinden, die beiden Körper, die aus dieser Verbindung entstehen, in allen ihren Verbindungen mit anderen Substanzen Körper hervorbringen, die nach denselben Verhältnissen zusammengesetzt sind, und dass, wenn die mit ihnen verbundene Substanz dieselbe ist, die zwei aus dieser Verbindung entstandenen Körper dieselbe Form haben." Diese Behauptung stützte er auf die Übereinstimmung der Formen der arsen- und phosphorsauren Salze, der Bleioxyd-, Baryt- und Strontiansulfate, der Kalk-, Zinkoxyd-, Eisen- und Manganoxydulcarbonate, der Vitriole von Kupfer und Mangan, von Kobalt und Eisen, von Zink, Nickel und Magnesium.

Das Auftreten der gemischten Vitriole bot nun keine Schwierigkeit mehr. Da dieselben gleiche Formen hatten, und ein Krystall des einen Salzes in der Lösung des anderen weiter wachsen konnte, wie in seiner eigenen, so konnte man einsehen, wie aus einer gemischten Lösung die

[1]) Schweigg. 15, 377. 1815. [2]) A. ch. ph. 14. 172. 1820; ib. 19. 350. 1821; ib. 24, 264. 1823.



Molekeln beider Salze sich nach beliebigen Verhältnissen zu einem homogenen Krystall ordnen konnten. Zwar schien gerade der bekannteste Fall, das Zusammenkrystallisieren von Eisen- und Kupfervitriol einen Widerspruch darzustellen, da beide Vitriole in verschiedenen Formen krystallisieren und verschiedene Mengen Krystallwasser enthalten, doch zeigte Mitscherlich, dass die Mischkrystalle immer die Anzahl Wasseratome enthalten, welche den reinen Vitriolen gleicher Form zukommt, so dass im eisenhaltigen Kupfervitriol das Eisensulfat nicht wie sonst 7, sondern wie der Kupfervitriol nur 5 Atome Krystallwasser enthält, und umgekehrt.

Fuchs' Idee der vikarierenden Bestandteile hatte nun auch ihre bestimmte Fassung erlangt: vikarieren können nur solche Stoffe, welche analoge atomistische Zusammensetzung haben, also z. B. Kalk und Magnesia, nicht aber, wie Fuchs es als möglich angesehen hatte, Kalk und Eisenoxyd.

Mitscherlichs Entdeckung wurde fast widerspruchslos anerkannt; abgesehen von einer nicht tief gehenden Polemik Hauys aus zweiter Hand [1]) begrüssten die Zeitgenossen sie mit Freuden. Insbesondere Berzelius erkannte die stöchiometrische Bedeutung des Isomorphiegesetzes, dass gleichgeformte Verbindungen analoge atomistische Konstitution besitzen, um so lieber an, als dasselbe, soweit Isomorphien damals bekannt waren, nirgends mit den von ihm als richtig angenommenen Atomgewichten in Widerspruch trat.

4. **Polymorphie.** An demselben Material, welches Mitscherlich zur Entdeckung der Isomorphie geführt hatte, gelang demselben Forscher eine zweite Beobachtung, durch welche der oben erwähnte andere Widerspruch gegen die Sätze von Hauy mittelst Unterordnung der Erscheinungen unter einen allgemeinen Gesichtspunkt gehoben wurde. Während nämlich sonst zwischen allen analogen Verbindungen der Phosphor- und Arsensäure die oben erwähnte vollkommene Übereinstimmung der Formen vorhanden war, blieb sie zwischen dem Mononatriumphosphat, $NaH_2PO_4 + H_2O$ und dem entsprechenden Arseniat $NaH_2AsO_4 + H_2O$ aus, obwohl die Zusammensetzung und auch der Krystallwassergehalt übereinstimmten. Bei wiederholten Krystallisationsversuchen gelang es nun in der That einmal, das Phosphat in den Formen des Arseniats mit gewohnter Übereinstimmung zu erlangen, und Mitscherlich sprach allgemein aus, dass demselben Stoffe unter bestimmten Umständen verschiedene Krystallgestalten zukommen können.

Solche d i m o r p h e Stoffe sind Kalkspat und Aragonit, Rutil und

[1]) A. ch. ph. 14, 305. 1820.

Anatas u. s. w. Auch unter den Elementen fand er diese Eigenschaft, zunächst am Schwefel. Eine sehr ausgedehnte Reihe dimorpher Substanzen zeigte sich ferner [1]) an den Sulfaten und Selenaten des Magnesiums, Zinks und Nickels, welche ohne Änderung des Wassergehaltes sich aus rhombischen in quadratische Krystalle umwandeln, wenn die Temperatur erhöht wird.

5. **Isodimorphie.** Diese Thatsache der Polymorphie widersprach allerdings der älteren Auffassung Mitscherlichs, dass die Krystallform nur von der Zahl und Verbindungsweise der Atome abhänge, indem hier Molekeln welche chemisch nicht verschieden sind, dennoch verschiedene Krystallformen bilden. Andererseits beseitigt sie aber in sehr glücklicher Weise den anderen Widerspruch, welchen das Vorkommen analog zusammengesetzter Stoffe von verschiedener Form gegen jenen Satz darstellt. So erscheinen beispielsweise, wie Mitscherlich hervorhebt, die Carbonate von der Formel RCO_3 in zwei Gestalten: einem rhomboedrischen Typus. welchen die Carbonate des Magnesiums, Eisens, Zinks und Calciums (als Kalkspat) zugehören, und einem rhombischen, unter welchen Blei, Baryum, Strontium und Calcium (als Aragonit) zu zählen sind. Wie man sieht, bildet Calcium das Mittelglied, indem es mit je einer seiner Formen beiden Reihen zugehört.

Noch prägnanter ist diese Beziehung bei den Trioxyden des Arsens und Antimons. Ersteres kommt natürlich und aus Lösungen krystallisiert regulär vor, letzteres meist als Weiss-Spiessglaserz in rhombischen Formen, doch auch regulär als Senarmontit, isomorph mit der gewöhnlichen arsenigen Säure. Letztere ist (als Hüttenprodukt) gleichfalls rhombisch erhalten worden und zeigte sich mit dem Weiss-Spiessglaserz vollkommen isomorph. Zahlreiche andere derartige Beobachtungen haben zu der Verallgemeinerung geführt, dass wenn von zwei isomorphen Körpern der eine dimorph ist, der andere es auch sein müsse, oder dass beide im Verhältnis des Isodimorphismus stehen. Für die Theorie ist dies eine sehr bedeutsame Thatsache, da sie der Idee von einer geometrischen Ähnlichkeit der Molekeln isomorpher Stoffe eine wichtige Unterstützung verleiht. Es ist in der That unzweifelhaft, dass, wenn die Krystallformen Lagen stabilen Gleichgewichtes zwischen den Molekeln darstellen, eine beträchtliche Übereinstimmung in der Lage und den Intensitätsverhältnissen derjenigen Kräfte, welche diese Anordnungen bestimmen, dazu gehört, um in den verschiedenen (dimorphen) Anordnungen der Molekeln, welche diese Kräfte erzeugen, gleichfalls Isomorphie hervorzubringen.

[1]) Pogg. 11, 323. 1827.

Gleichzeitig würden die noch stattfindenden kleinen Unterschiede als Ursache anzusehen sein, warum häufig der eine Stoff eine von beiden Formen bevorzugt, und der andere die zweite.

Die verschiedenen Formen polymorpher Körper scheinen nicht ganz unabhängig von einander zu sein. Pasteur [1]) hat darauf hingewiesen, dass z. B. die monoklinen Formen des Schwefels sich den quadratischen sehr nähern, indem der Prismenwinkel 90° 32′ statt 90° beträgt. Ebenso weicht der Prismenwinkel des rhombischen Aragonits nur ganz wenig von 120° ab, welcher Winkel dem Prisma des rhomboedrischen Kalkspates zukommt. Angesichts dieser und ähnlicher Thatsachen spricht Pasteur die allgemeine Vermutung aus, dass die Gestalten polymorpher Körper sich stets so auf einander zurückführen lassen, dass nur geringe Winkelverschiedenheiten nachbleiben. Laurent hob in Anlass dieser Arbeit hervor, [2]) dass ähnliche Ansichten schon vorher von ihm ausgesprochen worden seien, wenn auch Pasteur sie zuerst in voller Allgemeinheit dargelegt habe.

6. **Bedingungen der Bildung polymorpher Formen.** Fast ebenso unsicher wie unsere Kenntnis der Ursachen, welche die besondere Ausbildungsweise der Krystalle bedingen, ist die der Ursachen, von denen das Auftreten der polymorphen Formen abhängt. Den allergrössten Einfluss hat unzweifelhaft die Temperatur, einen nicht geringen haben Beimengungen. So hat G. Rose [3]) gezeigt, dass der anfangs amorphe Niederschlag, welchen man mit Chlorcalcium und kohlensaurem Ammoniak bei Zimmertemperatur erhält, nach einigem Stehen krystallisiert und die Formen des Kalkspates zeigt. Dunstet man dagegen eine Auflösung von kohlensaurem Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser in der Wärme ein, oder giesst man eine heisse Auflösung von Chlorcalcium in eine solche von kohlensaurem Ammoniak, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der die Formen und das spezifische Gewicht des Aragonits 2·95 hat; das des Kalkspates ist 2·72. Diese Krystalle verwandeln sich unter der Flüssigkeit, aus welcher sie entstanden sind, binnen acht Tagen in Kalkspat, ebenso, obwohl langsamer, unter reinem Wasser; hat man sie aber einmal getrocknet, so bleiben sie später auch unter diesen Bedingungen unverändert.

Ebenso verändert sich Aragonit, wie Berzelius angegeben hat, wenn er erwärmt wird, noch unter Rotglut in ein gröbliches krystallinisches Pulver, welches, wie Rose aus dem spezifischen Gewichte nachwies, nichts als Kalkspat ist.

[1]) C. rend. 26, 353. 1848. [2]) ib. 632. [3]) Pogg. 42, 553. 1838; auch J. pr. Ch. 13, 8. 1838.



Später[1]) hat Rose diese Versuche beträchtlich erweitert. Es ergab sich, dass die Bildung von Kalkspat keineswegs auf niedere Temperaturen beschränkt ist, sondern auch bei Siedehitze erfolgt. Ebenso ist es möglich, Aragonit bei niederer Temperatur zu gewinnen, besonders wenn die Lösung sehr verdünnt ist. Damit stimmen die geologischen Erscheinungen gut überein, denn aus Sinterwässern scheidet sich Kalkspat aus, wenn sie konzentriert sind, und Aragonit, wenn sie sehr verdünnt sind.

H. Credner[2]) hat in der Folge diese Untersuchungen wieder aufgenommen und darin geändert, dass er gleichzeitig kleine Mengen fremder Stoffe den Lösungen zufügte. Es ergab sich, dass Anwesenheit von kieselsaurem Kali die Klarheit und den Flächenreichtum der Kalkspatkrystalle, die sich aus der Bicarbonatlösung bei gewöhnlicher Temperatur ausschieden, wesentlich beförderte. Die Gegenwart von Strontium- und Bleicarbonat brachte dagegen die Abscheidung des kohlensauren Kalkes als Aragonit zu Wege, und zwar in einem Wirkungsgrade, welcher mit der Menge der fremden Carbonate zu- und abnahm. Wir sehen hier die oben erwähnten Vermutungen Hauys Berechtigung gewinnen, freilich in einer Weise, die ihr Urheber selbst nicht ahnte. Die geringe Menge des rhombischen Strontium- und Bleicarbonates veranlasst allerdings das Calciumcarbonat rhombisch zu krystallisieren, aber nur, weil dieses auch für sich diese Form anzunehmen vermag. Für sich ist die Kalksalzlösung fast gleich befähigt, Kalkspat oder Aragonit zu geben; kommt ein Anstoss durch das andere Carbonat dazu, welches zu der einen Form Veranlassung giebt, indem es als isomorphes Salz auf eine übersättigte Lösung wirkt, so wird eben diese Form bevorzugt.

Beim Schwefel hat sich die Temperatur als entscheidend für die Krystallform ergeben. Schon Mitscherlich hatte gezeigt, dass höhere Temperatur (Krystallisation aus dem Schmelzflusse) monosymmetrische Formen bedingt, während durch Abscheidung aus Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur rhombische Krystalle entstehen. Neuerdings wurde beobachtet, dass man durch Krystallisation aus Lösungsmitteln auch monosymmetrischen Schwefel erhalten kann, wenn nur die Krystallisation bei höherer Temperatur erfolgt.

7. **Wechselseitige Umwandlung polymorpher Formen.** Der massgebende Einfluss der Temperatur auf die Bildung einer bestimmten Form unter den polymorphen Formen zeigt sich besonders anschaulich an den Übergängen, welche dieselben beim Wechsel der Temperatur zeigen. Letzterer

---

[1]) Pogg. 111, 156. 1860 und Pogg. 112, 43. 1861.

[2]) J. pr. Ch. (2) 2, 292. 1870.



ist, wie oben erwähnt, das mächtigste Mittel zur Erzeugung der Polymorphie, indem im allgemeinen einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Form entspricht, jedoch so, dass bei der begrenzten Zahl der Formen jede derselben über ein mehr oder weniger breites Temperaturintervall sich ausdehnt. Dabei greifen die den einzelnen Formen zugehörigen Intervalle vielfach in einander über, und es giebt immer Temperaturgebiete, innerhalb deren verschiedene Formen gleichzeitig bestehen können.

Den niederen Temperaturen entsprechen, wie es scheint, immer die Formen, welche aus den anderen unter Wärmeentwickelung entstehen, wie das z. B. beim Schwefel oder Quecksilberjodid lange bekannt ist. Es ist das auf dem Boden der Molekulartheorie ganz verständlich, da die Gleichgewichtslagen der Molekeln bei höheren Temperaturen den entsprechend stärkeren und weiteren Wärmeschwingungen Raum geben müssen und bei niederen Temperaturen engere Anordnungen möglich sind, die unter Freiwerden von Arbeit resp. Wärme eingenommen werden.

Die hierher gehörigen Erscheinungen sind von Frankenheim [1]) und neuerdings besonders von O. Lehmann [2]) studiert worden. Nach letzterem zerfallen die polymorphen Stoffe in zwei besondere Gruppen. Zur ersten gehören diejenigen, bei welchen die Umwandlung der verschiedenen Formen in einander durch passende Erniedrigung oder Erhöhung der Temperatur in beiderlei Sinn hervorgebracht werden kann. Körper der zweiten Gruppe besitzen dagegen eine labile und eine stabile Modifikation, die Umwandlung erfolgt immer in dem Sinne, dass die erste in die letzte übergeht, und die labile Form lässt sich nur durch plötzliches Abkühlen der geschmolzenen Masse erhalten. Es ist ersichtlich, dass dieser Unterschied von der Lage des Schmelzpunktes in bezug auf die Temperaturgebiete bedingt wird, in welchem die eine und die andere Form beständig ist oder wäre: liegt der Schmelzpunkt oberhalb beider Gebiete, so sind Umwandlungen in beiderlei Sinn möglich, liegt er dagegen innerhalb derselben, so kann zwar durch plötzliche Abkühlung der geschmolzenen und überhitzten Substanz der entsprechende feste Zustand für einige Zeit beibehalten werden, doch wird stets eine Tendenz zur Annahme des der niederen Temperatur entsprechenden stabilen Zustandes vorhanden sein. Lehmann unterscheidet beide Gruppen als physikalisch polymer und metamer, indem er annimmt, in der ersten beruhe die Umwandlung auf der Bildung von Molekularkomplexen aus einer grösseren oder geringeren Zahl einzelner Molekeln, während er im zweiten Falle annimmt, die Komplexe ent-

---

[1]) Pogg. 37, 642. 1836; 40, 447. 1837; 92, 354. 1854; 93, 14. 1854.
[2]) Ztschr. f. Kryst. 1, 97. 1877.

hielten dieselbe Zahl von Molekeln, doch in verschiedener Anordnung. Man kann diese Vorstellungen gelten lassen, obwohl ihnen zur Zeit nicht eben viel Bedeutung zugeschrieben werden kann, da es an Experimenten zu ihrer Erhärtung mangelt.

Was nun die Fähigkeit polymorpher Stoffe zur Umwandlung anlangt, so ist diese eine sehr verschiedene. Es giebt Körper, welche in zwei Modifikationen Jahrhunderte und Jahrtausende lang neben einander existieren können, wie Kalkspat und Aragonit, und dann wieder solche, deren Umwandlung nur Minuten und Bruchteile von solchen beansprucht. Es scheint allgemein die Fähigkeit dazu an die Nähe des Schmelzpunktes gebunden zu sein, und sie erlischt in dem Masse, als die Temperatur von diesem sich entfernt. Auch das lässt sich vom molekularen Standpunkte aus anschaulich machen. Das Schmelzen bedingt ein Aufgeben der im festen Zustande von den Molekeln eingenommenen Gleichgewichtslagen infolge gesteigerter Wärmebewegung; je näher ein Stoff diesem Zustande kommt, um so leichter werden seine Molekeln auch in andere Gleichgewichtslagen übertreten können. So zerspringt, wie erwähnt, der Aragonit beim Erwärmen bei beginnender Rotglut in lauter kleine Stückchen, die Kalkspat sind, während er bei gewöhnlicher Temperatur seine Form unbegrenzt lange erhält.[1]) O. Lehmann hat (a. a. O.) dargelegt, wie bei derartigen Umwandlungen mehrere Ursachen neben einander thätig sind, die sich zum Teil entgegenwirken, so dass im allgemeinen die grösste Umwandlungsgeschwindigkeit einer bestimmten Temperatur zukommt, über und unter welcher sie geringer wird.

Bei leicht schmelzbaren Stoffen der ersten der von Lehmann aufgestellten Gruppen lässt sich die wechselseitige Umwandlung gut unter dem Mikroskope beobachten, wenn man dem Objekte bestimmte Temperaturen erteilt. Man kann es leicht so einrichten, dass ein Teil des Körpers in der einen, der andere in der anderen Modifikation sich befindet. Die Grenze beider Gebiete verschiebt sich dann stets nach der Seite der weniger stabilen Modifikation, indem die stabile an Ausbildung gewinnt; bei einer bestimmten Temperatur besteht Gleichgewicht und die Grenzlinie steht still. Beispiele dafür sind in der angeführten Arbeit von Lehmann nachzusehen, auf welche ich überhaupt wegen der zahlreichen interessanten Beobachtungen verweise.

Die allgemeinen Gesetze dieser Umwandlungen scheinen dieselben

---

[1]) Es wäre von Interesse zu untersuchen, ob nicht durch langes Zusammenreiben von Aragonit mit etwas Kalkspat ersterer eine Umwandlung erleidet, die durch thermochemische Messungen leicht zu erkennen wäre.



zu sein, welche bei Dissociationen und ähnlichen Vorgängen Platz greifen. Sie können daher hier nicht besprochen werden, sondern müssen im zweiten Bande ihre Erörterung finden.

8. **Homöomorphie.** Mitscherlich hatte anfangs die Übereinstimmung der Winkel isomorpher Krystalle für absolut gehalten und sein Gesetz in diesem Sinne formuliert. Doch hatte schon früher Wollaston gezeigt, dass die von Mitscherlich als isomorph erkannten rhomboedrischen Carbonspäte nur ähnliche, nicht übereinstimmende Winkel besitzen, und das Gleiche auch für die isomorphen Vitriole nachgewiesen. Biot bestätigte gleichfalls das konstante Auftreten kleiner Winkelunterschiede und Mitscherlich erkannte die Richtigkeit und Allgemeinheit der Beobachtung in einer späteren Arbeit[1]) an. Wirklich isomorph in der eigentlichen Bedeutung des Wortes blieben daher nur die regulären Krystalle, bei denen Winkelverschiedenheiten nicht möglich sind, während die anderen nur noch homöomorph genannt werden dürften. Doch hat man die ursprüngliche Bezeichnung beibehalten, da sie wohl nicht missverstanden werden kann.

Die Winkelverschiedenheiten solcher Krystalle, welche man wegen analoger chemischer Zusammensetzung und ähnlicher Ausbildungsweise als isomorph betrachtet, sind nicht ganz unbeträchtlich; sie können, wie z. B. in der oben erwähnten Reihe der rhomboedrischen Carbonate, bis zu zwei Graden ansteigen. Der Charakter der Isomorphie ist demgemäss in verschiedenem Grade entwickelt, indem es eine allgemeine Beziehung zu sein scheint, dass die Winkel und Axenverhältnisse sich um so näher kommen, je mehr auch der allgemeine Habitus, die Härte- und Spaltbarkeitsverhältnisse u. s. w. bei isomorphen Krystallen übereinstimmen. Eine gegenaue Feststellung dieser Verhältnisse stösst auf grosse Schwierigkeiten, da die Winkelwerte gleichartiger Krystalle infolge von Störungen der Ausbildung (vgl. S. 656) starken Schwankungen unterworfen sind.

9. **Die physikalischen Eigenschaften isomorpher Krystalle.** Der Ähnlichkeit der Winkel und des Habitus schliessen sich bei isomorphen Krystallen noch einige weitere Beziehungen unter ihren Eigenschaften an. Zunächst pflegt die Spaltbarkeit übereinzustimmen, was sich namentlich daran erweist, dass solche Krystalle, welche über einem Kerne des einen Stoffes regelmässige Schichten eines anderen, isomorphen, abgelagert enthalten, sich durch diese Schichten hindurch spalten lassen, wie vollkommen homogene Krystalle.

Ferner zeigt die Fähigkeit, die Wärme zu leiten, welche in Krystallen

---

[1]) A. ch. ph. 19, 377. 1821.

gleichfalls von der Richtung abhängig ist, im Falle der Isomorphie übereinstimmende Verhältnisse in bezug auf Lage und Grösse des Maximums und Minimums, wie Jannetaz [1]) gezeigt hat. Ob die Ausdehnung durch die Wärme, die Elasticität u. s. w. irgend welchen Parallelismus erkennen lässt, kann wegen der allzu geringen Zahl von Beobachtungen noch nicht festgestellt werden.

Dagegen haben sich nach anderer Seite Regelmässigkeiten, welche vermutet worden waren, nicht als zutreffend erwiesen. Wie in einem späteren Kapitel gezeigt werden soll, sind die optischen Verhältnisse isomorpher Krystalle nichts weniger als übereinstimmend.

Auch die zu Anfang der hierher gehörigen Untersuchungen geäusserte Ansicht, dass isomorphe Stoffe gleiches Atomvolum haben, so dass die Gleichheit des Atomvolumens sogar als Bedingung für die Möglichkeit aufgefasst wurde, dass eine Molekel eines Körpers durch eine anders zusammengesetzte im Krystalle vertreten werden könne, hat bald aufgegeben werden müssen, da die Beobachtung dagegen sprach. Von Interesse ist aber die Beziehung, welche sich hierbei zwischen den Abweichungen von der vollkommenen Gleichheit der Atomvolume und der Winkel- resp. Axenverhältnisse ergab. H. Kopp [2]) macht die Bemerkung, dass wenn man isomorphe Körper in bezug auf das Atomvolum in eine Reihe ordnet, sie auch in bezug auf die Grösse der Winkel geordnet erscheinen. Folgende Tabelle zeigt diese Beziehung an den rhomboedrischen Spaten:

	Polkantenwinkel	Atomvolum [3])
Zinkspat	107° 40′	175·33
Talkspat	107° 25′	181·25
Mesitinspat	107° 14′	186·25
Eisenspat	107° 00′	188·50
Manganspat	106° 51′	202·29
Dolomit	106° 15′	202·36
Kalkspat	105° 05′	231·20

Diese Beziehung lässt sich aber noch auf andere Weise verwerten. Beim Erwärmen nimmt das Atomvolum zu und gleichzeitig, nach Mitscherlichs Messungen, der Polkantenwinkel am Kalkspat ab; die Wärme bringt also einen ganz analogen Verlauf der Werte zu wege. Kopp hat die Beziehung zwischen Atomvolum und Polkantenwinkel durch eine empirische Formel dargestellt und, indem er die Wärmeausdehnung des Kalkspates bestimmte, nach derselben die entsprechende Winkeländerung berechnet; er erhielt eine Abnahme von 13 Minuten für 100° C., während Mitscherlich direkt 8·5′ gefunden hatte.

[1]) C. r. 75, 1501. [2]) L. A. 36, 1. 1840. [3]) Auf O = 100 bezogen.



Später hat Schrauf[1]) dieselben Verhältnisse in etwas allgemeinerer Form darzulegen versucht, indem er den Begriff des Krystallvolums einführt. Als solches nimmt er das Ellipsoid, welches man um die drei Axen a, b, c des fraglichen Krystalles legen kann, und dessen Volum $\frac{4}{3}\pi.(abc)$ ist; beim Vergleiche kann dann der Faktor $\frac{4}{3}\pi$ wegbleiben. Dieses Krystallvolum findet er nur dem Atomvolume parallel laufend, wie nachfolgende Beispiele ausweisen:

	Atomvolum	Krystallvolum
1. Quadratische Krystalle.		
$PbMoO_4$	55·9	1·573
$PbWO_4$	55·4	1·567
$CaWO_4$	47·5	1·485
2. Hexagonale Krystalle.		
Al_2O_3	25·8	2·361
Fe_2O_3	30·5	2·365
$CaCO_3$	36·8	1·474
$MnCO_3$	31·9	1·422
$FeCO_3$	30·3	1·417
$MgCO_3$	27·8	1·402
$ZnCO_3$	28·0	1·397
3. Rhombische Krystalle.		
$BaCO_3$	45·6	2·093
$SrCO_3$	41·1	1·941
$PbCO_3$	40·8	1·943
$CaCO_3$	33·9	1·818
$BaSO_4$	52·1	1·069
$PbSO_4$	48·1	1·014
$SrSO_4$	46·9	1·003

Die Tabellen lassen die von Schrauf aufgestellte Beziehung recht plausibel erscheinen. Indessen kann nicht übersehen werden, dass der Berechnung des Krystallvolumens insofern etwas Willkürliches anhaftet, als man nach Belieben eine Axe = 1 setzt. Dafür, im quadratischen und hexagonalen Systeme die Hauptaxe veränderlich zu nehmen, lassen sich Gründe anführen; wollte man jedoch im rhombischen Systeme die Axe a statt b gleich Eins setzen, so würden die „Krystallvolume“ gerade im umgekehrten Sinne verlaufen, wie die Atomvolume. Hier aber ist es vollkommen willkürlich, welche Grösse man zur Einheit nimmt.

10. **Die Eigenschaften isomorpher Gemenge in bezug auf die ihrer Gemengteile.** Es liegt nahe, anzunehmen, dass die Eigenschaften gemischter Krystalle zwischen denen ihrer isomorphen Komponenten liegen und sich letzteren in dem Masse annähern, als die eine oder andere vor-

[1]) Pogg. 134, 417. 1868.

waltet. Auch schienen die ersten Beobachtungen nach dieser Richtung ganz dafür zu sprechen. So ist z. B. der Rhomboederwinkel des Dolomits (106° 15′ bis 106° 20′) das Mittel zwischen dem des Kalkspates (105° 3′ bis 105° 18′) und dem des Magnesits (107° 10′ bis 107° 30′) aus welchen er nach gleichen Äquivalenten zusammengesetzt ist; für das spezifische Gewicht gilt annähernd eine gleiche Beziehung. Doch darf ein derartiger Satz, dass die Eigenschaften des isomorphen Gemisches von denen der Bestandteile proportional ihrer Menge oder der Zahl ihrer Atome bestimmt werden, nicht verallgemeinert werden.

Bei einer Untersuchung über die aus überchlorsaurem und übermangansaurem Kali erhaltenen Mischkrystalle fand nämlich P. Groth,[1]) dass gewisse Winkel der Mischkrystalle überhaupt nicht innerhalb des von beiden reinen Salzen begrenzten Gebietes lagen, sondern ausserhalb desselben. Die folgende kleine Tabelle stellt diese merkwürdige Thatsache dar; unter I sind die Winkel zwischen den Flächen der Brachydomas, unter II die des Makrodomas und endlich unter III die des vertikalen Prismas verzeichnet:

Prozente				
$KClO_4$	$KMnO_4$	I	II	III
100·0	—	103° 58′	101° 22′	104° 0′
99·7	0·3	104° 43′	101° 31′	103° 7′
90·4	9·6	104° 7′	101° 10′	104° 4′
82·8	17·2	103° 50′	101° 34′	103° 59′
—	100·0	102° 51′	101° 42′	104° 49′

Auffallend ist, dass die in zweiter Linie verzeichneten Krystalle, die nur $^1/_3$ Prozent übermangansaures Kali enthielten, die stärksten Winkelabweichungen zeigen, während die mit 17% sich einem Proportionalitätsgesetze einigermassen anpassen.

Ähnliche Verhältnisse fand späterhin A. Arzruni[2]) an kalkhaltigem Cölestin ($SrSO_4$). Auerbach[3]) hatte gefunden, dass verschiedene Cölestine verschiedenes spezifisches Gewicht und parallel damit verschiedene Winkel zeigen, und daraus auf einen Barytgehalt geschlossen. Arzruni wies nach, dass die Cölestine keinen Baryt, wohl aber Kalk enthielten; doch liess sich irgend ein Zusammenhang zwischen dem Kalkgehalt und den Winkelverschiedenheiten nicht nachweisen.

11. **Isogonismus**. Mit diesem, in neuester Zeit von A. Schrauf vorgeschlagenen Namen[4]) soll im folgenden eine Erscheinung bezeichnet werden, welche seit vierzig Jahren bemerkt, ihrer wissenschaftlichen Klar-

---

[1]) Pogg. 133, 193. 1867. [2]) Ztschr. geol. Ges. 24, 484. 1872.
[3]) Wien. Ak. Ber. April 1869. [4]) Ztschr. f. Kryst. 9, 469 (Anm.). 1884.

stellung noch immer harrt, obwohl in neuerer Zeit insbesondere durch P. Groth viel für letztere gethan ist. Es ist das eine Art von teilweiser Isomorphie, die sich nicht auf das Krystallsystem, sondern auf das bezieht, was man den Habitus der Krystalle nennt, und die sich in einer nahen Übereinstimmung der Winkel und Flächenentwickelung bestimmter Zonen äussert. Zuerst scheint A. Laurent[1]) derartige Erscheinungen bemerkt zu haben, als er die von ihm chemisch so vielseitig studierten Derivate des Naphtalins krystallographisch untersuchte. Er hatte zuerst die durch Substitution von Wasserstoff durch Chlor, Brom, Nitryl u. s. w. entstehenden Stoffe für isomorph mit ihren Muttersubstanzen gehalten, überzeugte sich aber, dass sie es meist nicht sind, da sie verschiedenen Systemen angehören. Wohl aber bleiben gewisse Winkel, z. B. die Prismenwinkel sich so nahe gleich, wie das für isomorphe Stoffe charakteristisch ist. Naphtalintetrachlorid $C_{10}H_8, Cl_4$ und Chlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl, Cl_4$ krystallisieren nicht gleich, das erste ist monoklin, das zweite rhombisch. Der Prismenwinkel des ersten beträgt 109°, der des zweiten 109° 45. Andere Winkelvergleiche ergaben 108° 30 gegen 111° 25, 121° 40 gegen 120°, 129° 50 gegen 129° 30, 147° gegen 148° 35 u. s. w. Laurent nennt solche Körper hemimorph, was unzulässig ist, da dieser Name bereits für eine ganz andere Erscheinung in Anspruch genommen ist. Noch unzulässiger erscheint die von Laurent später[2]) vorgeschlagene Ausdehnung des Begriffes der Isomorphie auf derartige Analogien zwischen Körpern, die in verschiedenen Systemen krystallisieren.

In diesem Sinne isomorph fand Laurent auch mehrere isomere Verbindungen von verschiedener Konstitution; dieselben nannte er isomeromorph.

Ähnliche Beobachtungen machte um dieselbe Zeit Pasteur[3]) an der Weinsäure und ihren Salzen, welche gleichfalls einen übereinstimmenden Habitus aufweisen, obwohl sie verschiedenen Krystallsystemen angehören. Sowohl die rhombischen, wie die monosymmetrischen und asymmetrischen Formen bestehen aus ähnlich ausgebildeten Flächen von annähernd gleichen Neigungen, und auch die besondere Eigentümlichkeit dieser Stoffe, hemiedrische Nebenflächen zu tragen, welche im Zusammenhang mit dem optischen Drehvermögen (s. w. u.) stehen, findet sich an den verschiedenen Gestalten in ähnlicher Weise wieder. Pasteur äussert sich über die Ursache dieser Übereinstimmung wie folgt: Ich denke daher, man kann nicht zweifeln, dass eine bestimmte molekulare Gruppe in diesen Salzen

[1]) C. rend. 15, 350. 1842. [2]) C. rend. 20, 357. 1845. [3]) C. rend. 26, 535. 1848.

konstant bleibt, dass das Krystallwasser und die Basen an die Extremitäten dieser Gruppe verwiesen werden und nur diese beeinflussen, dagegen gar nicht oder nur wenig die Anordnung der centralen Gruppe. Leider enthält diese Betrachtungsweise noch keine konstruierbare Theorie des fraglichen Einflusses.

Auch von J. Nicklès[1]) wurde über ähnliche Fälle berichtet. Die Barytsalze der ersten Fettsäuren krystallisieren in verschiedenen Systemen und mit verschiedenem Wassergehalt, zeigen aber alle einen Prismenwinkel zwischen 98° und 100°, der Isogonismus erscheint also in der homologen Reihe. Ferner fanden sich die Ammoniaksalze der Wein- und Äpfelsäure, die sich um ein Atom Sauerstoff unterscheiden, und ebenso das chlorsaure und überchlorsaure Kali übereinstimmend. Eine spätere Arbeit[2]) bringt ähnliche Angaben für die Cyanursäureester des Methyls und Äthyls, die Oxalate des Methylamins und Äthylamins, erstere sind isogon, letztere isomorph. Endlich zeigte das Oxalat und Chlorhydrat des Glycocolls einerseits, das Nitrat und Sulfat andererseits Winkel. welche mit denen übereinstimmen, welche die beiden Formen der freien Base aufweisen.

So überzeugend diese Resultate zu sein scheinen, so hat doch eine besonnene Kritik dieselben vielfach als zweifelhaft erwiesen. Durch T. von Alth[3]) wurde gezeigt, dass von einem durchgängigen Isomorphismus homologer Verbindungen nicht die Rede sein kann, und Hjortdahl[4]) kam zu dem Resultate, dass, obwohl zwischen isomorphen Körpern nicht selten Isogonismus stattfindet, doch ein allgemeiner Satz darüber nicht ausgesprochen werden darf. Dazu kommt, dass die oben genannten französischen Autoren ihr Beweismaterial nichts weniger als sorgfältig beschafft hatten. In dem Bericht über ihre Arbeiten weist H. Kopp[5]) auf eine ganze Reihe von Fehlern und Widersprüchen, namentlich bei Laurent und Nicklès hin. so dass die ganze Betrachtungsweise stark in Misskredit geriet und wie vieles andere Richtige und Entwicklungsfähige, was der Theoretiker Laurent angeregt hatte, unter der Missachtung, in der der Beobachter Laurent nicht ohne seine Schuld stand, in Vergessenheit kam.

12. **Morphotropie.** In dieses Gewirr gelegentlicher Beobachtungen und verfrühter Hypothesen ist erst 1870 durch P. Groth[6]) wenigstens einigermassen Licht und Ordnung gebracht worden, indem derselbe das Problem systematisch angriff und an einer ganzen Reihe genetisch zu-

---

[1]) C. r. 27, 611. 1848. [2]) C. r. 29, 339. 1849. [3]) J. pr. Ch. 63. 145.
[4]) J. pr. Ch. 94, 286. 1865. [5]) Jahresber. 1849, 19.
[6]) Pogg. 141, 31. 1870.

sammengehöriger chemischer Verbindungen, den Substitutionsprodukten des Benzols den Zusammenhang der chemischen und krystallographischen Änderungen in betracht zog. Groth stellt Folgendes zusammen:

Benzol (C_6H_6) ist rhombisch mit dem Axenverhältnis 0·891 : 1 : 0·977.

Phenol (C_6H_5OH) ist rhombisch, seine Axenverhältnisse sind aber nicht bekannt.

Resorcin $C_6H_4(OH)_2$, ist gleichfalls rhombisch und hat die Axenwerte 0·910 : 1 : 0·540, so dass die beiden ersten Axen nahezu dasselbe Verhältnis behalten haben, während die dritte sich stark geändert hat. Von den anderen Hydroxylderivaten des Benzols, dem Hydrochinon, Brenzkatechin und Pyrogallol ist nur bekannt, dass sie rhombisch sind.

Von den Nitrophenolen ist das Orthonitrophenol von Groth, ein Binitrophenol von Laurent und das gewöhnliche Trinitrophenol (Pikrinsäure) von Mitscherlich gemessen worden. Die Axenverhältnisse sind:

Nitrophenol 0·873 : 1 : 0·60 (?)
Binitrophenol 0·933 : 1 : 0·753
Trinitrophenol 0·937 : 1 : 0·974.

Auch hier weicht das Verhältnis der beiden ersten Axen nur ziemlich wenig von dem des Benzols ab, während die dritte Axe sich erheblich verändert. Groth fasst diese Beobachtungen dahin zusammen, dass die Substitution von Wasserstoff durch Hydroxyl und Nitryl das Krystallsystem und ebenso das Verhältnis zweier Axen unverändert lässt, während die dritte Axe Veränderungen erfährt. Ein weiteres Beispiel dazu liefert Chloranilin und Nitrochloranilin mit den Werten 0·804 : 1 : 935 und 0·791 : 1 : 1·117.

Wird Wasserstoff durch Brom oder Chlor ersetzt, so wird jedesmal auch das System in ein weniger symmetrisches verwandelt, die neuen Krystalle sind aber in einer Zone denen der Muttersubstanz isogon. Das Prisma des Benzols hat 96° 30′, das Bichlorbenzol und das isomorphe Bibrombenzol ist nicht mehr rhombisch, sondern monosymmetrisch, aber mit dem Prismenwinkel 98° 40′, uud ebenso hat das monosymmetrische Tetrachlorbenzol ein Prisma von 96° 17′. Der Prismenwinkel des rhombischen Binitrophenols ist 106°; der des monosymmetrischen Brombinitrophenols ist 106° 30′.

Groth nennt diese Erscheinung, nach welcher durch Substitutionsvorgänge die Krystallformen einseitig geändert werden, Morphotropie. Das Chlor oder Brom hat demnach eine bedeutend stärkere morphotropische Wirkung als Hydroxyl und Nitryl. Die morphotropische Wirkung von Chlor und Brom ist gleich, insofern als die entsprechenden Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte unter einander isomorph sind. Hintze,

welcher später[1]) ganz analoge Beziehungen von Naphtalinderivaten festgestellt hat, nennt daher Chlor und Brom, denen sich das Jod anschliesst. **isomorphotropisch.**

In der Folge haben sich bei den zahlreichen Messungen der krystallographischen Konstanten organischer Verbindungen, welche Groth veranlasste, derartige morphotropische Beziehungen wiederholt ergeben.[2]) und wenn auch noch der systematische Zusammenhang fehlt, so lässt sich doch aus den vorhandenen Daten bereits schliessen, dass dieselben in der engsten Beziehung zu der chemischen Konstitution stehen.

13. **Krystallographische Mimicry.** Ich bezeichne mit diesem Namen eine seit längerer Zeit bekannte Erscheinung, welche zahlreiche Irrtümer und Diskussionen hervorgerufen hat, nämlich die Nachahmung von Formen bestimmter Systeme durch eine besondere Ausbildungsweise von Krystallen, die ganz anderen Systemen angehören.[3]) Ein in dieser Beziehung besonders vielseitiger Körper ist der regulär krystallisierende Salmiak, welcher, indem er sich hemiedrisch und dabei verzerrt entwickelt, sowohl rhomboedrisch hexagonale, wie auch quadratische Formen nachahmt.

Schon 1828 hat Marx Salmiakkrystalle von quadratischem Habitus in Form ditetragonaler Pyramiden beobachtet, die er auch richtig auf unvollständig ausgebildete Ikositetraeder zurückführte. Später, 1850, hatte C. F. Naumann[4]) Gelegenheit, derartige Formen, welche sich bei der Salmiakdarstellung aus Gaswasser im Grossen gebildet hatten, genauer zu untersuchen, und stellte ihre unzweifelhaft reguläre Natur fest. Sie entstehen aus dem Ikositetraeder (211), indem von dessen 24 Flächen nur ein Drittel ausgebildet wird. Die beistehenden Figuren sind Kopien der von Naumann gegebenen Abbildungen und zeigen die überraschende Ähnlichkeit dieser Formen mit tetragonalen. Später erhielt derselbe von Wöhler andere Salmiakkrystalle, die bei der Zersetzung des euchronsauren Ammoniaks mit Salz-

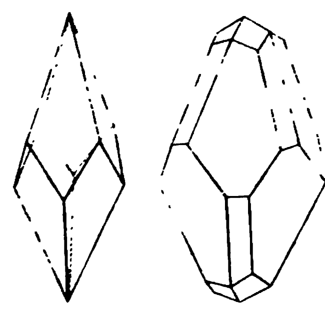


Fig. 115. Fig. 116.

---

[1]) Pogg. Erg. 6, 195. 1874.

[2]) Bodewig, Ztschr. f. Kryst. 1, 586 und 591. 1877.

[3]) Das Wort Mimicry ist bekanntlich von Darwin zuerst gebraucht worden für die besonders unter den Insekten häufige Nachahmung von bestimmten Formen durch Spezies, welche ganz anderen Ordnungen angehören.

[4]) J. pr. Ch. 50, 11 u. 310. 1850.

säure erhalten wurden und die rhomboedrische Formen nachahmen. Dieselben, Fig. 117 und 118, entstehen, wie Naumann zeigt, aus 6 Flächen des Ikositetraeders (114) und 6 des Pyramidenwürfels (013), wobei ersteres die Rhomboederflächen, letzterer die Zuschärfungen der Kanten liefert. Die Analogie mit rhomboedrischen Formen ist wiederum schlagend. Die Richtigkeit seiner Interpretation dieser Formen wies Naumann an den Winkeln nach, welche durchgängig mit den vorausberechneten Werten stimmten; eine optische Untersuchung der Krystalle scheint dagegen nicht stattgefunden zu haben.

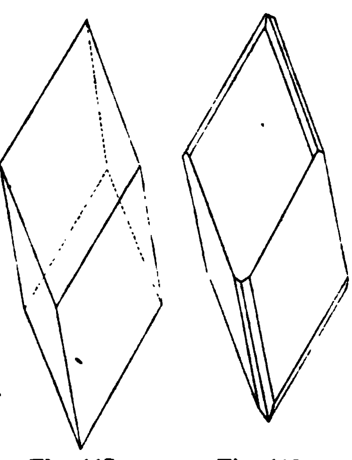


Fig. 117. Fig. 118.

Ein anderes charakteristisches Beispiel ist der Leucit, welcher lange für regulär gehalten wurde, weil er in Formen krystallysiert, welche einem vollkommen gleichförmig ausgebildeten Ikositetraeder (211) so ähnlich sehen, dass man für diese Krystallgestalt sogar den Namen Leucitoeder benutzt hat. Erst 1872 fand G. v. Rath[1]), dass der Leucit quadratisch krystallisiert und dass die scheinbaren Ikositetraeder Kombinationen einer ditetragonalen mit einer tetragonalen Pyramide sind. Bemerkenswert ist aber dabei, dass auch die gelegentlich auftretenden Nebenflächen sich stets so kombinieren, dass sie dem Schema des regulären Systemes entsprechen.

Ein weiteres Beispiel liefert das rhombische schwefelsaure Kali, welches hexagonalen Habitus zeigt. Man sieht, dass die nachgeahmten Formen bald solche geringerer, bald grösserer Symmetrie sind, doch scheint der letzte Fall im ganzen häufiger zu sein.

Bisher hat die hier besprochene Erscheinung das Interesse der Krystallographen nur wenig auf sich gezogen, und es fehlt ganz an einer einigermassen vollständigen Sammlung und Sichtung der zugehörigen Thatsachen. Doch verspricht die Erforschung dieser und ähnlicher Beziehungen für die in Zukunft anzubahnende allgemeinere Auffassung der krystallographischen Verhältnisse von massgebender Bedeutung zu werden.

14. **Erkennung des Isomorphismus.** Im regulären Systeme haben alle Formen ihre bestimmten, geometrisch notwendigen Winkel, ganz unabhängig von der Substanz, welche diese Form erfüllt. Sind darum alle regulär krystallisierenden Körper isomorph?

[1]) N. Jahrb. Min. 1873, S. 113.

Die Frage ist entschieden mit nein zu beantworten. Ausser der geometrischen Gleichheit gehört zur Isomorphie noch, wie ihr Entdecker schon hervorhob, Analogie der Zusammensetzung. Zuweilen soll aber die Isomorphie gerade zum Nachweis dieser gebraucht werden; man muss sich daher nach objektiven Kennzeichen der Isomorphie umsehen. Solcher giebt es in der That zwei.

Das eine ist das Zusammenkrystallisieren isomorpher Stoffe in wechselnden Verhältnissen. Zwei Stoffe, welche in übereinstimmenden Gestalten für sich krystallisieren und auch Mischkrystalle von gleicher Form bilden, sind unzweifelhaft isomorph.

Häufig versagt aber dies Mittel, z. B. wenn einer der fraglichen Stoffe in dem Lösungsmittel des anderen nicht löslich ist. Dann hilft die Methode der Überwachsung. Wenn ein Krystall in der Lösung eines anderen Stoffes fortwächst, wie in seiner eigenen, d. h. so, dass sich die neuen Schichten zusammenhängend und parallel den alten Flächen auflagern, so kann man gleichfalls die Isomorphie als bewiesen erachten. Es ist dabei wichtig, dass die Krystallflächen vollkommen rein sind, da sonst, wenn ein noch so dünner Überzug vorhanden ist, der Krystall wie ein beliebiger indifferenter Körper wirkt; am besten benutzt man daher frische Spaltungsstücke.

Die Behauptung, dass aus Lösungen, welche auf irgend welchen Krystallplatten eintrocknen, sich die entstehenden Kryställchen orientiert zu bestimmten Richtungen der Platte ablagern, ist zwar gelegentlich aufgestellt worden, hat aber stets ausreichende Widerlegung gefunden; bei Frankenheim[1]) finden sich die betreffenden Verhandlungen, auf die ich nicht näher eingehen kann.

15. **Zusammenstellung isomorpher Stoffe.** Durch eine naheliegende Übertragung ist der Begriff isomorpher Stoffe von denen, die thatsächlich in übereinstimmenden Formen krystallisieren auf diejenigen Elemente oder Radikale übergegangen, welche in den isomorphen zusammengesetzten Verbindungen verschieden sind. So nennt man Baryum und Blei isomorph, obwohl die Krystallform des Baryums noch gänzlich unbekannt ist, weil die entsprechenden Verbindungen, die Carbonate, Nitrate u. s. w. isomorph sind. Durch diese Übertragung entsteht zuweilen eine Schwierigkeit, wenn auch nicht gerade Ungenauigkeit des Ausdruckes. Wenn man z. B. Chlor und Mangan isomorph nennt, so kann sich begriffsgemäss der Ausdruck nur auf solche Verbindungen beziehen, in welchen beide Elemente analoge Wirkung haben und analoge Zusammensetzungen

[1]) Pogg. 37, 518. 1836 und ib. 111, 1. 1860.



erzeugen, in diesem Falle die Perchlorate und Permanganate; für die übrigen Verbindungen, welche keine Analogie der Zusammensetzung zeigen, z. B. die mit dem Schwefel, gilt der Ausdruck nicht.

Die wichtigsten Gruppen isomorpher Elemente sind schon von Mitscherlich festgestellt worden; in der Folge hat sich neben anderen Forschern besonders Marignac mit der Feststellung von Isomorphieverhältnissen befasst. Ich entnehme dem oben erwähnten Artikel von Arzruni[1]) eine Übersicht der isomorphen Elemente, da mir die vollständige Zusammenstellung von H. Topsöe nicht zu Gebote steht.

I. Cl, Br, J, Fl; Mn in den Permanganaten.
II. S, Se; Te in den Telluriden; Cr, Mn, Te in den Säuren H_2RO_4, auch As und Sb in den Glanzen MeR_2.
III. As, Sb, Bi; Te als Element; P, V in den Salzen ihrer Säuren; N, P in organischen Basen.
IV. K, Na, Cs, Rb, Li; Tl und Ag.
V. Cu, Ba, Sr, Pb; Fe, Zn, Mn, Mg; Ni, Co, Cu; Ce, La, Di, Er, Y mit Ca; Cu, Hg mit Pb; Cd, Be, Jn mit Zn; Tl mit Pb.
VI. Al, Fe, Cr, Mn; Ce, U in den Sesquioxyden.
VII. Cu, Ag in den Oxydulverbindungen; Au.
VIII. Pt, Jr, Pd, Rh, Ru, Os; Au, Fe, Ni; Sn, Te.
IX. C, Si, Ti, Zr, Th, Sn; Fe, Ti.
X. Ta, Nb.
XI. Mo, W; Cr.

Zum Verständnis der Tabelle sei bemerkt, dass zuerst diejenigen Elemente namhaft gemacht sind, die in den meisten entsprechenden Verbindungen isomorph sind; durch ein Semikolon sind dann diejenigen Elemente abgetrennt, bei welchen die Übereinstimmung der Verbindung und Form nur teilweise stattfindet.

Das häufige Auftreten einiger Elemente in verschiedenen Gruppen beweist, dass man den Isomorphismus nicht wohl als primäre, den Elementaratomen selbst innewohnende Eigenschaft, etwa als eine Folge ihrer Atomgestalt, betrachten darf; ein Atom kann eben nur eine Gestalt haben und dürfte daher nur einer Gruppe angehören. Von entscheidendem Einflusse ist dagegen die Analogie der chemischen Funktion. Mangan schliesst sich dem Chlor, dem Schwefel, dem Aluminium, dem Kupfer an, je nachdem seine Funktionen denen dieser Elemente ähnlich sind. Auch sind häufig zusammengesetzte Radikale vollkommen isomorph den Elementen, welchen sie in bezug auf ihre Verbindungsweise ähnlich sind, so Cyan

[1]) Fehlings Handwörterb. d. Chemie III, 854. 1878.

CN dem Cl, Br, J und Ammonium NH_4 dem K, Na, Rb, Cs. Interessant ist die Isomorphie des von Th. Hjortdahl[1]) gemessenen Zinndiäthyl- und -dimethyldichlorids $Sn(CH_3)_2Cl_2$ mit dem Bleichlorid $PbCl_2$, während die Sulfate des einwertigen Zinntrimethyls sich in ihren Formen den Alkalisulfaten anschliessen.

Dabei ist die Analogie der chemischen Funktion nicht an die sogenannte Valenz gebunden. Man muss das besonders im Auge behalten. da man bei der heutzutage vorwiegenden Beachtung der letzteren nur ungern eine Analogie solcher Elemente oder Radikale zugiebt, die nicht gleiche Valenz haben. Doch macht die lange bekannte Isomorphie von Kalkspat $CaCO_3$ und Natronsalpeter $NaNO_3$, die von Marignac gefundene der Verbindungen $CuTiFl_6$ und $CuWO_2Fl_4$ eine isomorphe Vertretung verschiedenwertiger Elemente noch besonders deutlich, wenn es den Verhältnissen des Mangans gegenüber überhaupt noch erforderlich ist.

Fünftes Kapitel. Optische Eigenschaften fester Körper.

1. **Isotrope Körper.** In isotropen Körpern folgt die Brechung des Lichtes denselben einfachen Gesetzen, welche oben (S. 421) in bezug auf Flüssigkeiten in Erinnerung gebracht worden sind. Indessen ist, bei aller Bedeutung der Lichtbrechungsverhältnisse solcher für die praktische Optik, eine stöchiometrische Ausbeute aus den zahlreichen vorhandenen Messungen nicht zu gewinnen. Der amorphe Zustand, welcher die optische Isotropie veranlasst, kommt zu wenigen chemisch individualisierten Stoffen zu, als dass er von unserem Standpunkt aus zu allgemeinen Ergebnissen Anlass geben könnte.

Es ist, obwohl bisher praktisch noch nicht eingehend geprüft, doch höchst wahrscheinlich, dass für amorphe Gemenge und Verbindungen dieselben Beziehungen gelten werden, wie sie oben (S. 430 und 433) für Flüssigkeiten teils empirisch, teils theoretisch gefunden wurden. Doch steht die Anwendung der Refraktionskonstanten auf diese Fälle noch aus. Dass feste Körper beim Übergehen in den gelösten Zustand ihr spezifisches Brechungsvermögen nicht wesentlich ändern, folgt aus einem Versuche von Gladstone (S. 432) und ist neuerdings von Kanonnikow[2]) weiter

---

[1]) Ztschr. f. Kryst. 4. 286. 1880. [2]) Berl. Ber. 16, 3047. 1883 und 17. 157 (Ref.). 1884.



erwiesen worden. Doch zeigen die Messungen des letzteren stärkere Abweichungen, als die Versuchsfehler gestatten, so dass eine eingehende Untersuchung von dem Gesichtspunkte aus, wie gross und in welchem Sinne diese Abweichungen sind, und wie sie vom Lösungsmittel abhängen, ein dankenswertes Unternehmen wäre.

Der Einfluss der Temperatur auf den Brechungskoeffizienten fester Körper ist vorherrschend an Krystallen studiert worden, so dass ich auf die betreffende Stelle weiter unten verweise.

Im Gegensatz zu den optisch isotropen Stoffen zeigen die Krystalle mit Ausnahme der regulären je nach der Richtung verschiedenes Verhalten zum Licht, und der Schwerpunkt unserer Erkenntnisse über das Verhalten derselben in festen Körpern liegt in den optischen Eigenschaften der Krystalle, zu denen wir alsbald übergehen.

2. **Optische Eigenschaften der Krystalle.** Es ist hier nicht der Ort, auf die mannigfaltigen Erscheinungen, welche durch Brechung, Polarisation und Interferenz des Lichtes in den Krystallen entstehen, im einzelnen einzugehen; darüber sind die Lehrbücher der Physik und Krystalloptik, speziell Groths physikalische Krystallographie nachzulesen. Für unseren Zweck genügt es, die allgemeinen Gesetze der fraglichen Erscheinungen und ihren Zusammenhang mit den Symmetrieverhältnissen der Krystalle sowie mit deren übrigen Eigenschaften in Betracht zu ziehen.

Dass die Form der Krystalle auf das engste mit ihren optischen Eigenschaften verknüpft ist, hat zuerst Brewster[1]) 1819 gezeigt. Er stellte alsbald die drei Gruppen auf, die wir noch jetzt als zweiaxige, einaxige und isotrope unterscheiden, und bestimmte für die von Hauy angenommenen Kerngestalten die Zugehörigkeit zu jeder der Gruppen. Die Entdeckung erwies sich sofort fruchtbar; für chromsaures Bleioxyd und schwefelsaure Magnesia hatte Hauy das quadratische Prisma als Grundform gewählt, während Brewster die Krystalle zweiaxig fand. Der Schluss, dass diese Körper nicht quadratisch aufzufassen sind, wurde bald darauf von Hauy selbst bestätigt, der seine früheren Bestimmungen den optischen Verhältnissen gemäss korrigierte. Als bald darauf Brewster die deutsche Krystallographie und die Beziehung der Krystallgestalten auf Axen kennen lernte, erwies sich die Übereinstimmung noch viel schlagender: das reguläre System entsprach den Krystallen ohne Doppelbrechung, das hexagonale und quadratische (rhomboedrische und pyra-

[1]) Edinb. phil. Journ. IX., daraus Gilb. 69, 157. 1821 und Schweigg. 33, 340. 1821.



midale nach Mohs) den einaxigen und das prismatische, worunter Mohs das rhombische, mono- und asymmetrische verstand, den zweiaxigen Krystallen. Brewster zeigt an einer ganzen Reihe von Fällen, wie die Betrachtungsweise von Mohs (die mit der etwas älteren von Weiss im wesentlichen zusammentrifft) viel sicherere Resultate gegeben hatte, als die von Hauy geübte. Ferner bestimmte er auf optischem Wege die Krystallsysteme einer Reihe von Mineralien, die bis dahin noch nicht gemessen waren, und zwar fast ausnahmelos richtig.

Bald darauf wurden von A. Fresnel[1]) die von Brewster beobachteten Erscheinungen aus der Wellentheorie des Lichtes erklärt. Fresnel machte und begründete die Annahme, dass in den Krystallen die Schwingungen des als Träger der Lichtbewegungen vorausgesetzten Äthers nicht nach allen Richtungen gleich erfolgen, sondern dass die Dichte oder Elasticität des Äthers je nach der Richtung wechsele. Eine Schwingungsbewegung, die nach irgend welcher Richtung auf solch einen Körper einwirkt, zerfällt deshalb alsbald in zwei Komponenten, ähnlich wie ein an einem Ende eingeklemmter Stab von rechtwinkligem Querschnitte, der daher nach zwei Seiten verschiedene Elasticität hat, durch einen beliebigen Stoss zwei Schwingungsbewegungen senkrecht zu den zwei Seiten erlangt, welche von einander unabhängig verlaufen. Fresnel zeigt, dass die Axen der grössten und kleinsten Elasticität senkrecht zu einander stehen; senkrecht zu beiden ist eine dritte Axe mittlerer Elasticität.

Infolge dieser Verhältnisse wird also jeder Lichtstrahl, der auf einen durchsichtigen Körper von dieser Beschaffenheit fällt, in zwei Strahlen gespalten werden, deren Schwingungen entsprechend den Axen grösster und kleinster Elasticität erfolgen und die wegen der Verschiedenheit der Elasticität mit verschiedenen Geschwindigkeiten sich fortpflanzen. Licht, welches ausschliesslich in einer Ebene schwingt, heisst polarisiert; mit dem Akte der doppelten Brechung ist also gleichzeitig Polarisation in zwei senkrecht zu einander stehenden Ebenen verbunden.

Eine spezielle Diskussion der Gleichungen für die Lichtbewegung, welche Fresnel auf Grund der genannten Annahme entwickelt hat, führt zu einer Reihe von Schlüssen, die durch die Erfahrung bestätigt worden sind; dadurch sind rückwärts jene Annahmen gerechtfertigt. Ich will von den Ergebnissen nur die wichtigsten anführen.

Es giebt im Krystalle zwei Richtungen, die in der Ebene, welche durch die Axe der grössten und kleinsten Elasticität geht, liegen, nach welchen beide Strahlen mit einerlei Geschwindigkeit fort-

---

[1]) Mém. Acad. sc. 7, 45. 1827; Pogg. 23, 372. 1831.

schreiten. Ihre Lage ist bedingt durch das Verhältnis der Elasticitäten nach den Axen. Man nennt diese Richtungen die optischen Axen. Sie sind, wie erwähnt, in der Ebene der grössten und kleinsten Elasticität gelegen und zwar symmetrisch gegen die Elasticitätsaxen, so dass letztere die Winkel halbieren, welche die optischen Axen bilden. Dabei kann die Axe der grössten Elasticität sowohl den stumpfen, wie den spitzen Winkel halbieren; man nennt im ersten Falle den Krystall positiv, im anderen negativ.

Werden zwei der Elasticitätsaxen einander gleich, so fallen, wie aus den Gleichungen folgt, die optischen Axen mit der dritten (ungleichen) Axe zusammen und die Lichtbewegungen erfolgen symmetrisch um dieselbe. Parallel der optischen Axe findet dann gar keine Doppelbrechung mehr statt, der Krystall ist einaxig geworden.

Die Brechung des Lichtes erfolgt so, dass von den beiden polarisierten Strahlen der eine je nach der Richtung verschiedene Geschwindigkeit, der andere dagegen eine von der Richtung unabhängige konstante Geschwindigkeit hat. Der letztere folgt daher dem gewöhnlichen Brechungsgesetz und zeigt ein konstantes Sinusverhältnis des Einfalls- und Brechungswinkels, während der erstere wegen einer von der Richtung abhängigen Geschwindigkeit auch einen in gleicher Weise veränderlichen Brechungskoeffizienten zeigt. Man unterscheidet beide Strahlen als den ordentlichen und den ausserordentlichen.

Werden endlich alle drei Elasticitätsaxen gleich, so finden die Ätherschwingungen gleich gut nach allen Seiten statt und die Ursache des Zerfallens in zwei Komponenten hat aufgehört. Solche Krystalle brechen überhaupt das Licht nicht mehr doppelt und polarisieren es daher auch nicht, sie verhalten sich isotrop.

3. **Die optischen Konstanten krystallisierter Stoffe.** Da das Licht in Krystallen des regulären Systems nur die gewöhnliche Brechung erleidet, so sind solche durch die Angabe der Brechungskoeffizienten für bestimmte Lichtarten optisch charakterisiert.

Einaxige Krystalle haben einen ordentlichen Brechungskoeffizienten, der an jedem beliebigen Prisma gemessen werden kann, da er nach allen Richtungen konstant ist, und einen ausserordentlichen, welcher von der Richtung abhängig ist und senkrecht zur Hauptaxe seinen grössten oder kleinsten Wert erlangt. Kennt man letzteren, so lässt sich aus Fresnels Gleichung der Wellenfläche der Brechungskoeffizient für jede beliebige Richtung berechnen. Um den ausserordentlichen Hauptbrechungskoeffizienten zu bestimmen, schleift man ein Prisma, dessen brechende Kante parallel der Hauptaxe ist, und misst an demselben wie gewöhnlich die

Ablenkung; natürlich lässt sich an demselben Prisma auch der Brechungskoeffizient des ordentlichen Strahls finden. Je nachdem der Brechungskoeffizient des ordentlichen Strahles grösser oder kleiner ist, als der des ausserordentlichen, nennt man die Doppelbrechung, und wohl auch die Krystalle selbst, positiv und negativ. Durch die Angabe der zwei Brechungskoeffizienten ist ein einaxiger Krystall optisch charakterisiert. Zwischen hexagonalen und quadratischen Krystallen lässt sich dabei kein Unterschied irgend welcher Art bemerken.

In den dreiaxigen Krystallen findet, wie erwähnt, gar keine gewöhnliche Brechung mehr statt, und alle Brechungskoeffizienten hängen von der Lage ab. Zur Bestimmung eines beliebigen Brechungskoeffizienten gehört die Kenntnis von drei Konstanten. Dies können entweder die drei Hauptbrechungskoeffizienten nach den Axen der grössten, kleinsten und mittleren Lichtgeschwindigkeit sein, oder man kann statt eines derselben den Winkel der optischen Axen bestimmen, welcher von jenen drei Werten funktionell abhängig ist nach der Formel:

$$\cos V = \sqrt{\frac{\frac{1}{\beta^2} - \frac{1}{\gamma^2}}{\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\gamma^2}}},$$

wo V den Winkel der optischen Axen und α, β, γ die drei Hauptbrechungskoeffizienten sind.

Zur experimentellen Ermittelung der Werte $\alpha\beta\gamma$ bedarf man zweier Prismen von bestimmter Orientierung. Dieselben müssen so geschliffen sein, dass ihre brechende Kante parallel einer der drei Elasticitätsaxen ist, und dass der brechende Winkel von der Ebene, welche durch diese und eine zweite Elasticitätsaxe geht, halbiert wird. Man muss die Beobachtung so führen, dass man das Minimum der Ablenkung und daher den symmetrischen Durchgang der Strahlen einstellt, da nur unter dieser Bedingung die Hauptbrechungskoeffizienten auftreten. Ein solches Prisma giebt zwei Hauptbrechungskoeffizienten; zur Feststellung des dritten muss man ein zweites Prisma schleifen, welches denselben Bedingungen in bezug auf die dritte Axe entspricht, oder man bestimmt den Winkel der optischen Axen. Weiter unten wird das Prinzip des letzteren Verfahrens mitgeteilt werden.

In bezug auf die krystallographische Lage der Elasticitätsaxen unterscheiden sich die drei hierhergehörigen Krystallsysteme ganz scharf.

Bei den rhombischen Krystallen fallen die Elasticitätsaxen mit den krystallographischen zusammen und die Aufsuchung der optischen

Axen, welche die Richtung der grössten, mittleren und kleinsten Lichtgeschwindigkeit bestimmen, macht daher keine Schwierigkeiten, ebensowenig die Orientierung der zur Bestimmung der Hauptbrechungskoeffizienten erforderlichen Prismen; meist kann man natürliche Krystallflächen dazu benutzen.

Die Werte der drei Brechungskoeffizienten sind für verschiedene Lichtwellenlängen natürlich verschieden und unter einander nicht proportional; es sind sogar Fälle bekannt (Brookit), in welchen die Grössenordnung derselben für verschiedene Strahlen sich umkehrt. Somit haben auch die beiden optischen Axen für verschiedene Farben verschiedene Lagen in ihrer Ebene; in dem letzterwähnten Falle verlassen sie sogar ihre Ebene und gehen in eine dazu senkrechte über. Die Richtungen der grössten, kleinsten und mittleren Lichtgeschwindigkeit oder die Elasticitätsaxen des Krystalls sind dagegen von der Farbe des Lichtes völlig unabhängig.

Bei den monosymmetrischen Krystallen ist nur eine Elasticitätsaxe krystallographisch bestimmt; senkrecht zur Symmetrieebene muss eine solche liegen. Die beiden anderen liegen innerhalb der Symmetrieebene in einer krystallographisch nicht vorauszubestimmenden Richtung. Die Ebene der optischen Axen ist entweder die Symmetrieebene, oder sie steht senkrecht zu dieser. Zur Bestimmung der optischen Konstanten ist die vorhergehende Kenntnis der Lage erforderlich, welche die beiden Elasticitätsaxen in der Symmetrieebene einnehmen; von einer Schilderung des Verfahrens muss hier abgesehen werden, da sie zu weit führen würde.

Von den drei Elasticitätsaxen ist die zur Symmetrieebene senkrechte von der Farbe unabhängig; die beiden anderen dagegen sind für verschiedene Farben verschieden gelegen, wobei zwei zusammengehörige natürlich stets senkrecht zu einander sind, auch bleiben sie stets in der Symmetrieebene. Hierin liegt der optische Unterschied rhombischer und monosymmetrischer Krystalle, der auch ohne Kenntnis der Form zu einer Kenntnis des Systemes führen kann.

Die asymmetrischen Krystalle weisen gar keine Beziehung zwischen den krystallographischen und optischen Richtungen auf. Die drei Elasticitätsaxen lassen sich am Krystalle der Lage nach gar nicht vorausbestimmen, auch ändert sich diese bei allen dreien mit der Farbe, wodurch sie sich von den monosymmetrischen unterscheiden. Die Aufsuchung der Lage der Elasticitätsaxen ist sehr umständlich und gelingt noch am ehesten, wenn man die Richtung der optischen Axen in einem geeigneten Apparate (z. B. im Nörrembergschen Polarisationsinstrumente) auf dem Wege successiver Annäherung feststellt.

In neuerer Zeit ist die Bestimmung der optischen Konstanten von Krystallen eine viel einfachere Operation geworden, nachdem F. Kohlrausch[1]) die Anwendung der totalen Reflexion zu diesem Zwecke gelehrt hat. Wenn man einen Körper mit ebener Oberfläche in eine Flüssigkeit von hohem Brechungsvermögen (Kohlrausch benutzt Schwefelkohlenstoff dazu) einsenkt und ein Lichtbündel darauf fallen lässt, so giebt es einen Winkel, unter welchem das auffallende Licht nicht wie gewöhnlich teils gebrochen, teils reflektiert wird, sondern wo die Reflexion vollständig ist. Man kann das an der plötzlichen Intensitätsänderung des reflektierten Lichtes leicht beobachten und hat dann die Beziehung $n = N \sin i$, wo n der Brechungskoeffizient des zu untersuchenden Körpers, N der der Flüssigkeit und i der Einfallswinkel ist (vgl. S. 424). Um sich die Orientierung der Fläche zur Beobachtungsrichtung zu ersparen, kann man die beiden symmetrischen Lagen beobachten, bei welchen die totale Reflexion eintritt und den Winkel messen, um welchen man dabei die Fläche drehen musste; derselbe ist gleich dem doppelten Einfallswinkel.

Reguläre Krystalle geben ebenso wie isotrope Körper nur eine Grenze der totalen Reflexion, ein- und zweiaxige Krystalle geben deren zwei, die meist neben einander im Gesichtsfelde erscheinen.

Ist bei optisch einaxigen Krystallen die Fläche senkrecht zur Axe geschliffen, so erhält man in jeder Richtung die beiden Hauptbrechungsverhältnisse; der horizontal polarisierte Strahl ist der ordentliche.

Ist die Fläche der Axe parallel und liegt die Axe senkrecht zur Reflexionsebene, so erhält man gleichfalls beide Brechungsverhältnisse. Liegt die Axe in der Reflexionsebene, so erscheint nur der ordentliche Strahl.

Eine beliebig gelegene Fläche liefert zwei Strahlen, den ordentlichen in jeder Richtung und ausserdem den ausserordentlichen mit irgend einem mittleren Brechungskoeffizienten. Doch lässt sich in jeder Fläche eine Richtung feststellen, welche senkrecht zur Axe steht. Bringt man diese in die Reflexionsebene, so erhält man wieder den Hauptbrechungskoeffizienten des ausserordentlichen Strahles. Bestimmt man noch den Brechungskoeffizienten ε' senkrecht dazu, so kann man die Lage der Fläche gegen die Axe bestimmen,[2]) indem der Winkel α der Fläche gegen die Hauptaxe gegeben ist durch $\sin^2\alpha = \frac{\varepsilon'^2 - \omega^2}{\varepsilon^2 - \omega^2}$, wo ω der Brechungskoeffizient des ordentlichen, ε der des ausserordentlichen Strahles ist und ε' der in der Senkrechten ist.

---

[1]) Wied. 4, 1. 1876.

[2]) Kohlrausch, a. a. O. Seite 14.

Zweiaxige Krystalle geben am bequemsten die drei Hauptbrechungsverhältnisse, wenn man einen optischen Hauptschnitt untersuchen kann und ausserdem durch Beobachtung im Polarisationsapparate die Ebene der optischen Axen ermittelt. Stellt man diese in die Reflexionsebene, so erhält man zwei Hauptbrechungsverhältnisse, stellt man sie senkrecht dazu, erhält man wiederum zwei, von denen eines mit einem früher gefundenen identisch ist. Ist dies das grösste, so ist der Krystall positiv und umgekehrt. In jeder anderen Richtung ändern sich beide Brechungskoeffizienten, während bei einaxigen Krystallen der eine, dem ordentlichen Strahle entsprechende stets ungeändert bleibt. Man erkennt daran ohne Schwierigkeit, ob man es mit einem einaxigen oder einem zweiaxigen Krystalle zu thun hat.

Mit dem Totalreflektometer von F. Kohlrausch hat W. Kohlrausch [1]) die Fresnelsche Theorie der Lichtbewegung in Krystallen geprüft, indem er an verschiedenen Flächen in verschiedenen Richtungen die Brechungskoeffizienten bestimmte und mit den aus der Theorie berechneten verglich. Ich begnüge mich hier mit der Bemerkung, dass Beobachtung und Berechnung auf das Beste übereinstimmen.

5. **Optische Bestimmung der Krystallsysteme.** Auf Grundlage der vorstehenden Ergebnisse lassen sich nur die Methoden entwickeln, nach welchen aus den optischen Erscheinungen der Krystalle ihre Symmetrieverhältnisse erschlossen werden.

Man lässt zu diesem Zwecke polarisiertes Licht durch eine Platte des Krystalls fallen und dann weiter durch eine zweite Polarisationsvorrichtung gehen. Dann macht sich zunächst der Unterschied zwischen regulären und anderen Krystallen geltend. Erstere ändern nichts am Polarisationszustande des Lichtes und bringen daher keine besondere Erscheinung hervor, die anderen zerlegen dagegen die Strahlen in zwei polarisierte Anteile von anderer Schwingungsrichtung, welche dann vom zweiten Polarisationsapparate wieder vereinigt werden und dabei interferieren, da sie verschiedene Wege zurückgelegt haben. Weisses Licht wird dabei im allgemeinen nicht weiss bleiben, sondern durch den Verlust bestimmter Strahlen farbig werden. Meist ordnet man die Polarisatoren so an, dass die Schwingungsebenen senkrecht zu einander stehen; alsdann wird für gewöhnlich kein Licht durch den Apparat gehen und auch das Vorhandensein regulärer Krystalle hellt das Gesichtsfeld nicht auf, doppelbrechende Krystalle erscheinen dagegen in lebhaften Farben.

[1]) Wied. 6, 86. 1879; ib. 7, 427. 1879.

Besonders charakteristisch werden die Erscheinungen, wenn man nicht in parallelem Licht, sondern im konvergenten beobachtet, wie das in der gewöhnlichen Turmalinzange und viel vollkommener im Nörrembergschen Polarisationsmikroskop geschieht. Einaxige Krystalle, aus denen man Platten senkrecht zur Hauptaxe geschnitten hat, geben dann ein System farbiger Ringe, welche von einem schwarzen Kreuz durchschnitten sind (Fig. 119); zweiaxige Krystalle, senkrecht zur Axe grösster oder kleinster Elasticität geschnitten, erzeugen dagegen ein System von Lemniscaten, die je nach der Stellung des Krystalles zu den Polarisationsebenen entweder von einem schwarzen ungleicharmigen Kreuz (Fig. 120) oder von zwei schwarzen hyperbolischen Büscheln durchschnitten werden (Fig. 121). Die mit a bezeichneten Erscheinungen treten bei dicken, die mit b bezeichneten bei dünnen Platten auf. Zuweilen ist der Winkel der optischen Axen zu gross, als dass man das ganze Bild im Gesichtsfelde haben könnte; dann sieht man nur die eine Hälfte der Lemniscaten.

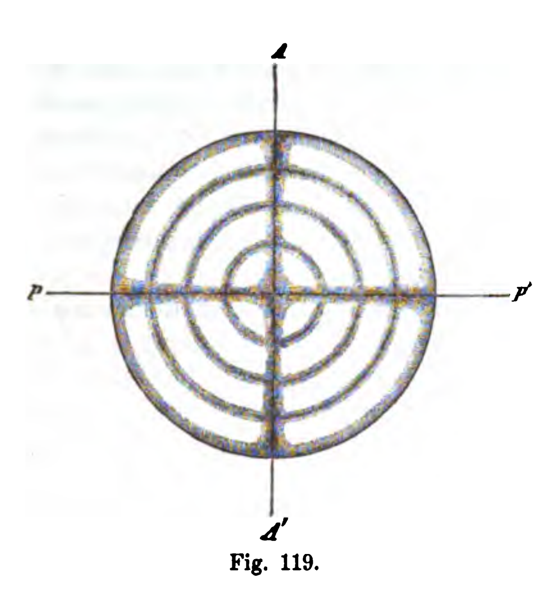


Fig. 119.

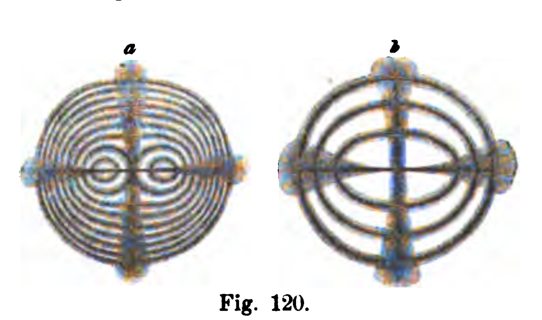


Fig. 120.

Die Erklärung dieser Bilder ist vollständig von Fresnel gegeben worden; sie beruht auf der Interferenz der beiden Strahlen, in welche jeder in die Krystallplatte fallende Lichtstrahl zerlegt wird. Die ausführliche Ableitung der Bilder ist von zu ausschliesslichem physikalisch-mathematischem Interesse, als dass sie hier mitgeteilt werden könnte; ich verweise wegen derselben auf das mehrfach citierte Buch von Groth.

Um nun aus den Bildern im konvergenten Licht die Krystallsysteme

zu erkennen, hat man sich die Symmetrieverhältnisse ihrer Elasticitätsaxen ins Gedächtnis zu rufen. Einaxige Krystalle geben stets die Ringe mit dem Kreuz, wenn die Platten senkrecht zur Hauptaxe geschnitten sind, und eine Drehung der Platte ändert nichts, da rings um die Hauptaxe Symmetrie herrscht.

Zweiaxige Krystalle geben Lemniscaten. Wegen der festen Richtung der Elasticitätsaxen werden diese aber bei rhombischen Krystallen sowohl gegen den senkrechten wie gegen den horizontalen Durchmesser vollkommen symmetrisch sein und durch diese in vier kongruente Quadranten zerlegt werden. Bei monosymmetrischen Krystallen ist nur eine Elasticitätsaxe unabhängig von der Farbe; dem entsprechend wird das Bild nur gegen einen Durchmesser symmetrisch gefärbt erscheinen, welcher je nach Umständen der horizontale oder der vertikale sein kann; man hat nicht mehr vier kongruente Quadranten, wohl aber zwei kongruente Hälften. Asymmetrische Krystalle endlich geben Bilder, die gar nicht mehr symmetrisch gefärbt sind.

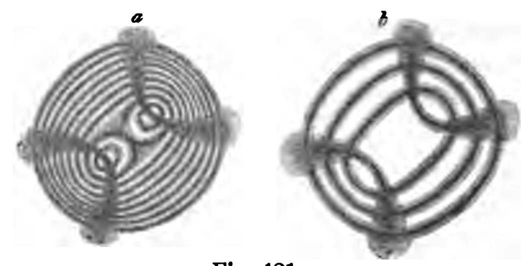


Fig. 121.

6. **Optische Eigenschaften isomorpher Krystalle.** Die grosse Übereinstimmung der Eigenschaften, welche für isomorphe Krystalle charakteristisch ist, findet sich bei den optischen Eigenschaften, den Werten und Verhältnissen der Brechungskoeffizienten, sowie der Lage der optischen Axen nicht wieder. Neben älteren gelegentlichen Beobachtungen darüber besitzen wir eigens unter diesem Gesichtspunkte ausgeführte Untersuchungen von Sénarmont[1]) und von Topsöe und Christiansen,[2]) aus denen sich in bezug auf die optischen Eigenschaften selbst sehr nahestehender Krystalle die grösste Mannigfaltigkeit ergiebt. So fand zwar Sénarmont in den quadratischen sauren Phosphaten und Arseniaten des Kaliums und Ammoniums die ordentlichen Brechungskoeffizienten stets grösser als die ausserordentlichen, aber weder ihr Unterschied, noch ihr Verhältnis war konstant. Bei zweiaxigen Krystallen entsprach die Mittellinie der optischen Axen bald der grössten bald der kleinsten Elasticität, ohne dass sich eine feste Regel aufstellen liess. Auch die weit ausgedehnteren

---

[1]) A. ch. ph. (3) 33, 391. 1852; auch Pogg. 86, 35. 1852. [2]) A. ch. ph. (5) 1, 5. 1874.

und schärferen Bestimmungen von Topsöe und Christiansen haben das Ergebnis nicht geändert.

7. **Brechungskoeffizienten isomorpher Gemenge.** Von Dufet [1]) ist für die Brechungskoeffizienten von Mischkrystallen eine ähnliche Regel aufgestellt worden, wie sie oben (S. 700) für die Krystallwinkel in betracht gezogen, aber nicht allgemein bestätigt wurde. Er formuliert sie so: „Die Differenzen zwischen den Brechungskoeffizienten einer Mischung zweier isomorpher Salze und denjenigen der reinen Salze verhalten sich umgekehrt, wie die Anzahl der in der Mischung enthaltenen Äquivalente beider Salze".

Die Regel würde mit der Gladstone-Landoltschen Mischungsformel stimmen, wenn statt Äquivalente einfach Gewichtsanteile gesetzt würde, wobei noch vorausgesetzt wird, dass das spezifische Gewicht derselben Regel folgt. Die Messungen Dufets bestätigen den Satz ziemlich gut: untersucht wurden Magnesium- und Nickelsulfat mit Natriumlicht.

$MgSO_4 + 7H_2O$	$NiSO_4 + H_2O$	n beob.	ber.
100 Proz.	0 Proz.	1·4554	—
71·65	28·35	1·4645	1·4641
59·3	40·7	1·4675	1·4681
46·1	53·9	1·4720	1·4725
28·05	71·95	1·4790	1·4788
20·9	79·1	1·4830	1·4815
0	100·0	1·4893	—

Eine spätere Arbeit [2]) giebt ähnliche Resultate in bezug auf den Axenwinkel bei Magnesium- und Zinksulfat, welche gleichfalls gut stimmen. Doch hatte inzwischen A. Fock [3]) die Beziehung an Gemengen von Kalium- und Thalliumalaun, welche einen viel grösseren Unterschied der Brechungskoeffizienten zeigen und daher eine viel schärfere Prüfung der Regel gestatten, als die von Dufet benutzten Sulfate, nicht bestätigen können. Der beobachtete Brechungskoeffizient war stets grösser als der berechnete und überstieg bei einem Gehalt von 12 bis 14 Proz. Kaliumalaun sogar den des reinen Thalliumalauns. Dagegen fand sich der Dufetsche Satz bei Gemengen von unterschwefelsaurem Strontian und Bleioxyd bestätigt; eine dritte Reihe isomorpher Gemenge von Magnesiumsulfat und Magnesiumchromat zeigte wieder Abweichungen, welche die möglichen Fehler weit überstiegen.

Leider hat Fock versäumt, die spezifischen Gewichte seiner Mischkrystalle zu ermitteln, so dass sich nicht bestimmen lässt, ob nicht die

---

[1]) C. r. 86, 880. 1878. [2]) C. r. 91, 286. 1881. [3]) Ztschr. f. Kryst. 4, 583. 1880.



Abweichungen von Veränderungen derselben herrühren. Auch wäre es von Interesse gewesen, auf etwaige Beziehungen zu den Winkeln acht zu geben.

Eine ausgedehnte Arbeit von Wyrouboff,[1]) die mir im Original nicht zugänglich ist, bestätigt und exemplifiziert das eben Gesagte.

Von E. Mallard[2]) ist eine ausführliche mathematische Theorie der Lichtbrechung in isomorphen Gemengen gegeben worden, die mit den Messungen von Dufet und Wyrouboff gut übereinstimmt, doch dürfte sie gegenüber den Thatsachen, welche Fock am Kalium- und Thalliumalaun beobachtet hat, gleichfalls versagen. Ich muss hier auf eine Wiedergabe derselben verzichten.

8. **Einfluss der Temperatur auf die Lichtbrechung in festen Körpern.** Die ersten Arbeiten über diesen Gegenstand rühren von Rudberg[3]) her, der Krystalle, und zwar Kalkspat, Bergkrystall und Aragonit untersuchte. Für ersteren fand er den Brechungskoeffizienten des ordentlichen Strahles von der Temperatur ganz unabhängig, den des ausserordentlichen mit steigender Temperatur zunehmend. Bergkrystall und Aragonit dagegen zeigten eine Abnahme der Brechungskoeffizienten mit steigender Temperatur.

Später hat Fizeau[4]) denselben Gegenstand zu bearbeiten begonnen und sowohl isotrope Stoffe — Glas — wie auch Krystalle der Beobachtung unterworfen. Die Versuche blieben indessen liegen, da Fizeau durch diese Arbeiten auf seine oben erwähnte Methode zur Bestimmung der Ausdehnung fester Körper gebracht wurde und sich ganz diesen Forschungen hingab. Die Resultate, welche er bei seinen Vorarbeiten erhielt, waren indessen interessant genug. Einige Glasarten verhielten sich wie Kalkspat, indem ihr Brechungskoeffizient mit steigender Temperatur zunahm, andere zeigten eine Abnahme. Wie letztere verhielt sich auch Flussspat. Für den Kalkspat bestätigte Fizeau die Resultate Rudbergs.

Auch die Untersuchungen von van der Willigen und Stefan brachten keine prinzipielle Förderung, und die Steigerung der Genauigkeit durch den letzteren Forscher wurde durch eine bessere Erkenntnis nicht belohnt.

In besonders deutlicher Weise zeigt sich der Einfluss der Wärme auf den Winkel der optischen Axen zweiaxiger Krystalle, welcher wie erwähnt (S. 712) von dem Unterschiede zweier Hauptbrechungskoeffizienten be-

[1]) Ztschr. f. Kryst. 4, 413. 1880 aus Bull. soc. min. de France 2, 91 u. 170. 1879. [2]) Ausz. Ztschr. f. Kryst. 6, 623. 1882 aus Ann. des mines, Mars 1881, und Ztschr. f. Kryst. 9, 311. 1884 aus Bull. soc. min. de France 3, 3. 1880.

[3]) Pogg. 26, 291. 1832. [4]) A. ch. ph. (3) 66, 429. 1862; auch Pogg. 119, 87 u. 297. 1863.



stimmt wird. Versuche sind darüber schon von Brewster und Mitscherlich angestellt worden, doch erst Des Cloiseaux[1]) hat ein eingehendes Studium daran gewendet. Das Ergebnis war nicht nur eine Bestätigung jener älteren Untersuchungen, nach welchen die Wärme einen sehr bedeutenden Einfluss auf den Axenwinkel hat, sondern die Erkenntnis, dass neben den vorübergehenden Änderungen auch bleibende stattfinden, so dass nach dem Erkalten eine stark erhitzt gewesene Platte einen ganz anderen Axenwinkel zeigt als ursprünglich. Diese bleibende Änderung findet in demselben Sinne statt, wie die vorübergehende, so dass das Intervall, in welchem der Axenwinkel sich bewegt, immer kleiner wird.

Die Hauptversuche wurden mit einem glasigen Feldspat von Wehr (Eifel) angestellt. Eine Erhitzung über der Gaslampe von 5 bis 10 Minuten veränderte die Platten nicht, bei stärkerem Erhitzen dagegen wurden folgende Werte gefunden:

	a	b	c	d	e
rote Axen	17° 30′	21°	45° 30′	46°	48° 30′
blaue Axen	27°	29°	49° 30′	52°	53° 30′

a ist die frische Substanz, b ist nach siebenstündigem Rotglühen, c nach viertelstündigem lebhaften Rotglühen bei Kupferschmelzhitze, d nach achttägigem Verweilen im Verglühofen der Porzellanfabrik zu Sèvres, e endlich nach achttägigem Feuer im Gutofen gemessen worden; ein grösserer Wert konnte den Platten nicht erteilt werden, während der vorübergehende Einfluss der Temperatur schon bei 212° den Winkel über 60° gesteigert hatte.

Eine spätere Arbeit desselben Autors[2]) ist mir nicht zugänglich.

Über den Einfluss der Temperatur auf die Brechungskoeffizienten der isomorphen Sulfate des Baryums, Strontiums und Bleis hat A. Arzruni[3]) eine ausgedehnte Untersuchung veröffentlicht, deren Ergebnisse kurz folgende sind:

Die drei Hauptbrechungskoeffizienten dieser isomorphen Sulfate ändern sich unter dem Einfluss der Temperatur verschieden, nehmen aber sämtlich mit steigender Temperatur ab.

Diese Abnahme ist bei den drei Verbindungen eine analoge und kann ausgedrückt werden durch $\gamma > \alpha > \beta$, wo α den kleinsten, β den mittleren und γ den grössten Brechungskoeffizienten darstellt, und das $\gtrless$ Zeichen sich auf den grösseren oder geringeren Temperatureinfluss bezieht. Somit nähert sich γ den beiden anderen Werten, während α sich von β entfernt.

[1]) Pogg. 119, 481 aus Ann. des mines (6) 2, 327. 1862. [2]) Inst. 18, 511. 1867. [3]) Ztschr. f. Kryst. 1, 165. 1877.



Beim Bleivitriol wächst mit steigender Temperatur die Dispersion, während die Brechung abnimmt.

Die Richtungen der grössten, mittleren und kleinsten Ausdehnung stehen bei den drei isomorphen Verbindungen in keiner direkten Beziehung zu den Grössen der drei optischen Elasticitätsaxen und der Änderung der Lichtgeschwindigkeit durch die Temperatur in diesen drei Richtungen.

Fasst man die Gesamtheit dieser Ergebnisse in das Auge, so zeigt sich eine Reihe von Thatsachen, die unter einen Gesichtspunkt zu bringen fast hoffnungslos erscheint. Insbesondere ist die Hoffnung, den Einfluss der Temperatur auf die Lichtbrechung mit ihrem Einfluss auf die Dichte in derselben Weise gesetzmässig zu verbinden, wie das sich bei den Flüssigkeiten ausführen liess, eine vergebliche, da zwar meist beide sich im entgegengesetzten Sinne ändern, beim Kalkspat aber unzweifelhaft eine Zunahme der Lichtbrechung mit abnehmender Dichte konstatiert ist. Dies weist darauf hin, dass hier andere Bedingungen in Frage kommen als bei Flüssigkeiten; eine Theorie des Einflusses der Temperatur auf die Lichtbrechuug krystallinischer Medien wird somit ohne spezielle Annahmen über die Anordnung des Lichtäthers unter diesem Einflusse nicht durchführbar sein. Ob aber bei isotropen Stoffen eine der für Flüssigkeiten und Gase gültig befundenen Reduktionsformeln sich brauchbar erweisen wird, ist noch festzustellen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass eine solche in grossen Zügen gelten wird, haben sich doch (S. 708) die aus festen Körpern abgeleiteten Refraktionskonstanten nahe übereinstimmend mit denen der flüssigen Verbindungen ergeben. Freilich steht der Ausdehnung dieses Ergebnisses auf nicht isotrope Körper die Schwierigkeit entgegen, wie der dem einfachen Brechungskoeffizienten der isotropen Stoffe äquivalente Wert aus den verschiedenen Werten der nicht isotropen Stoffe zu berechnen ist.

9. **Doppelbrechung regulärer Krystalle.** Von dem Gesetze von Brewster über den Zusammenhang zwischen der Krystallform und der Art der Lichtbrechung schienen sich insofern Ausnahmen zu zeigen, als bald mehrere Stoffe bekannt wurden, die bei regulärer Ausbildung Doppelbrechung des Lichtes zeigten. Schon Brewster selbst wies 1816 auf eine grössere Anzahl derartiger Krystalle hin, wie Boracit, Alaun und andere.

Biot[1]) untersuchte die Erscheinung mit ausserordentlichem Fleisse und stellte zur Erklärung die Hypothese auf, dass beim Wachsen des Krystalles sich die einzelnen Schichten nicht vollständig vereinigen und

[1]) Mém. Ac. sc. 18, 539. 1841.

somit ein System getrennter paralleler Blättchen bilden, welche das Licht ebenso polarisieren, wie eine Säule auf einander gelegter Glasplatten. Indessen erkennt er selbst an, dass seine Hypothese die Einzelheiten der beobachteten Erscheinungen nicht zu erklären vermag.

Aus diesem Grunde suchte Marbach[1]) die Erklärung für die anormale Doppelbrechung nicht in der „Lamellarpolarisation", sondern in Spannungszuständen, welche während des Wachsens innerhalb der bereits fest gewordenen Substanz durch die Anlagerung der neuen Schichten entstehen. Er bezog sich hierbei auf die bekannten Experimente Fresnels, welcher in Platten von isotropem Glase durch Zug oder Druck beliebige Doppelbrechung erzeugt hatte.

Reusch[2]) entwickelte diese Anschauung weiter. Nimmt man an, dass beim Festwerden der Substanz ein tangentialer Zug in der Richtung der wachsenden Fläche ausgeübt wird, so lassen sich die an Alaunkrystallen beobachteten Erscheinungen erklären. Ein interessantes Experiment spricht namentlich zu Gunsten der Vermutung: durch geeigneten Druck lässt sich eine doppelbrechende Alaunplatte wiederum nahezu völlig einfach brechend machen.

Eine dritte Auffassungsweise ist neuerdings von Mallard[3]) geltend gemacht worden. Derselbe fand die Erscheinung der Doppelbrechung regulärer Krystalle ausserordentlich verbreitet, so dass er sie nicht mehr irgend welchen Anomalien bei der Bildung zuschreiben zu dürfen glaubte, sondern die fraglichen Krystalle als in der That regelmässig doppelbrechend ansah. Um das Brewstersche Gesetz dabei aufrecht zu erhalten, fügte er die Hypothese hinzu, dass die regulären Formen nur scheinbar regulär, in Wirklichkeit aber aus der gesetzmässigen Verwachsung ein- oder zweiaxiger Krystalle entstanden seien.

Diese Annahme würde eine grosse Zahl bisher als regulär angesehener Krystalle in andere Systeme verweisen. Wenn auch dies kein Grund gegen dieselbe sein kann, so fällt doch bedenklich ins Gewicht, dass dadurch Stoffe von allernächster Analogie getrennt werden. So zeigt z. B., wie schon Biot fand, der Kalialaun niemals Doppelbrechung, während Ammoniakalaun sie fast immer aufweist; ersterer müsste demnach weiterhin als regulär angesehen werden, letzterer aber nicht.

Die Hypothese Mallards findet sehr eingehend Beurteilung in den Arbeiten von F. Klocke[4]) über die Doppelbrechung regulärer Krystalle. Klocke kehrt zu der Anschauung von Marbach und Reusch zurück und

---

[1]) Pogg. 94, 425. 1855. [2]) Pogg. 132, 618. 1867. [3]) Ann. des mines X. 1867. Auszug Ztschr. für Kryst. 1, 309. [4]) Jahrb. f. Miner. 1880. I, 53.



begründet dieselbe durch zahlreiche neue Experimente. So zeigt er, dass doppelbrechende Alaunkrystalle nach keiner Richtung einfach brechend sind; dadurch wird die Annahme Mallards, dass die Krystalle aus hexagonalen Teilkrystallen zusammengesetzt sind, unhaltbar gemacht, da in solchen eine einfach brechende Richtung vorhanden sein müsste.

Ferner fand sich die Intensität der Doppelbrechung bei verschiedenen Exemplaren äusserst verschieden; es fanden sich solche, welche innerhalb einer isotropen Masse doppelbrechende Stellen eingelagert enthielten, ja auch völlig isotrope Krystalle; das Vorkommen solcher ist aber mit der Hypothese Mallards unvereinbar. Entscheidend endlich für die Annahme eines Spannungszustandes ist die Eigentümlichkeit des Ammoniak-Eisenalauns, dass seine Krystalle (welche die Doppelbrechung sehr stark zeigen), beim Fortwachsen in ihrer Lösung freiwillig Sprünge bekommen. Krystalle von 3—4 mm Durchmesser zeigten weder Doppelbrechung noch Sprünge, bei solchen von 8 mm begann die Doppelbrechung aufzutreten, und etwas grössere bekommen bei starker Doppelbrechung regelmässig Sprünge.

Kali-Thonerdealaun ist nie doppelbrechend, ebenso scheint Chromalaun es auch nicht zu sein. Dagegen zeigen sich Mischkrystalle von beiden stets doppelbrechend, auch in den kleinsten Exemplaren.

Gegen die Annahme Biots, dass lamellare Polarisation die Ursache der Erscheinungen sei, wendet Klocke ein, dass darnach senkrecht zur Lamellenebene keine Polarisation stattfinden dürfe, während doch der doppelbrechende Alaun nach allen Richtungen doppelt bricht.

In einer späteren Arbeit[1]) giebt Klocke eine Anzahl neuer Beweise für Marbachs Erklärung der anormalen Doppelbrechung. Er zeigt, dass die Grenzen der verschieden sich verhaltenden Stellen, die nach Mallard Zwillingsgrenzen sind, sich durch seitlichen Druck leicht verschieben lassen, was der Auffassung Mallards gänzlich widerspricht. Von besonderem Interesse ist, dass es ihm gelang, Gelatineplatten herzustellen, welche infolge innerer Spannungen im konvergenten Lichte die Ringe mit dem schwarzen Kreuze zeigten, wie einaxige Krystalle, und auf diese Weise einen vermeintlichen fundamentalen Unterschied zwischen gespannten isotropen Substanzen und Krystallen zum Verschwinden bringen.

Schliesslich soll noch erwähnt werden, dass R. Brauns[2]) neuerdings in allen von Klocke doppelbrechend befundenen Alaunkrystallen die Anwesenheit isomorpher Beimengungen erwiesen hat. Schon oben wurde mitgeteilt, dass ganz reine Alaune normal krystallisieren; in der isomor-

[1]) Jahrb. f. Min. 1881. 2, 249. [2]) N. Jahrb. f. Min. 1883. 2, 102.

phen Beimischung liegt somit die Ursache des Spannungszustandes. Diese Beobachtung ist von grösster Bedeutung für die Beurteilung der Eigenschaften isomorpher Gemenge; denn wenn abnorme Spannungszustände bei solchen die Regel sind, so können die oben besprochenen Abweichungen der Winkel und Brechungsverhältnisse nicht mehr wunder nehmen, da man es gar nicht mehr mit vergleichbaren Gebilden zu thun hat. Vermutlich werden sich um so stärkere Spannungszustände zeigen, je mehr die Molekularvolume der Gemengteile von einander abweichen. Hier ist eine Fülle von interessanten Beobachtungen zu machen.

10. **Beziehungen zwischen der Krystallform und der Zirkularpolarisation.** Biot, welcher gleichzeitig mit Seebeck die Eigenschaft des senkrecht zur Hauptaxe geschnittenen Quarzes, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, aufgefunden hatte, fand hierbei, dass verschiedene Platten sich nicht gleich verhielten, sondern dass alle Quarze in zwei Gruppen geteilt werden können, indem sie die Ebene entweder nach rechts oder nach links drehen; die Intensität der Drehung war im übrigen gleich.

Herschel[1]) lehrte, wie man einem Bergkrystalle seine optische Natur ansehen könne, indem er auf den nie fehlenden Zusammenhang zwischen der Lage der tetartoedrischen Abstumpfungsflächen, welche zwischen der Säule und der Pyramide an den Quarzkrystallen auftreten, und dem Sinne der optischen Dehnung hinwies. Die fraglichen Flächen charakterisieren die Krystalle als rechte und linke, welche nicht überdeckbar sind. An dreiundfünfzig Krystallen zeigte sich ohne Ausnahme der Sinn der optischen Drehung und die Lage der Abstumpfungsflächen übereinstimmend; Herschel bemerkt dabei, dass linke Krystalle etwa zweimal so häufig sind, als rechte.

Dieses Zusammentreffen von optischem Drehvermögen und nicht überdeckbarer Hemiedrie resp. Tetartoedrie an regulären und einaxigen Krystallen (welche sich allein nach dieser Richtung untersuchen lassen) fand später wiederholte Bestätigung. Marbach[2]) entdeckte an dem regulären chlorsauren Natron, für welches Rammelsberg enantiomorphe Formen nachgewiesen hatte, eine Drehung der Polarisationsebene, wie beim Quarz. Gleiches Verhalten zeigten noch die ebenfalls regulären Krystalle des essigsauren Uranoxyd-Natrons und des Natriumsulfantimoniats oder Schlippeschen Salzes. Bei anderen regulär in enantiomorphen Formen krystallisierenden Salzen wurde die Erscheinung durch sekundäre Doppelbrechung (Lamellarpolarisation nach Biot) verdeckt.

[1]) Edinb. Phil. Journ. 4, 371 u. 6, 379. [2]) Pogg. 91, 482. 1854; ib. 94, 412. 1855; ib. 99, 451.



Die bisher besprochenen Stoffe, deren Krystalle die Polarisationsebene des Lichtes drehen, zeigen diese Eigenschaft nicht, wenn man sie in gelöstem Zustande untersucht. Weder bei Lösungen von Kieselsäure (Herschel), noch bei solchen von chlorsaurem Natron (Marbach) u. s. w. lässt sich der geringste Einfluss auf das polarisierte Licht erkennen, auch zeigt geschmolzen gewesener Quarz sich ganz indifferent (Brewster). Man muss daraus den Schluss ziehen, dass erst durch die Krystallisation die Molekeln in eine solche Anordnung gebracht werden, dass eine Drehung der Polarisationsebene erfolgt.

Umgekehrt muss aber vorausgesetzt werden, dass diejenigen Stoffe, welche im flüssigen oder gelösten Zustande die fragliche Eigenschaft haben, dieselbe auch im krystallisierten Zustande beibehalten, da sie an den Molekeln selbst haftet. Bei dem aktiven Amylamin-Alaun ist das auch nachgewiesen, bei anderen Stoffen hat man den Nachweis bisher nicht führen können, weil dieselben sämtlich zweiaxige Krystalle geben, deren Doppelbrechung die gesuchte Erscheinung verdeckt. Dagegen lässt sich diejenige Erscheinung, welche Herschel mit der optischen Aktivität der Krystalle in engster Beziehung gefunden hatte, die nicht überdeckbare Hemiedrie oder Tetartoedrie bei den Krystallen optisch aktiver Stoffe stets nachweisen. Wir verdanken die Entdeckung dieses Zusammenhanges Pasteur,[1]) welcher sie 1848 an den beiden optisch aktiven Weinsäuren und ihren Salzen auffand. Die Formen der weinsauren und traubensauren Salze sind vielfach übereinstimmend, doch sind die ersteren stets durch das Auftreten hemiedrischer Flächen von den letzteren, welche keine haben, unterschieden. Nur beim traubensauren Natron-Ammoniak zeigten sich hemiedrische Flächen. Als jedoch die Krystalle, welche gleiche Hemiedrie trugen, aufgelöst und im Polarisationsapparate untersucht wurden, erwiesen sich die Lösungen optisch aktiv in derselben Weise, wie das Salz der gewöhnlichen Weinsäure, während die Traubensäure und ihre Salze sonst, wie bekannt, die Polarisationsebene nicht ablenken. Pasteur gelangte auf diesem Wege zu der Entdeckung, dass die Traubensäure eine Verbindung der gewöhnlichen rechtsdrehenden Weinsäure mit einer linksdrehenden Säure von gleichen aber entgegengesetzten optischen Eigenschaften sei, welche sich bei der Krystallisation des Natron-Ammoniaksalzes trennen; durch Auslesen der Krystalle nach ihren hemiedrischen Flächen konnte er beide Formen leicht gesondert erhalten.

Die Verbindungen der so erhaltenen linksdrehenden Weinsäure zeigten ebenso, wie die der gewöhnlichen rechtsdrehenden Säure, hemiedrische Flächen, nur waren diese entgegengesetzt angeordnet.[2])

[1]) C. rend. 23, 535. 1848. [2]) C. rend. 29, 297. 1849.

In der Folge dehnte Pasteur seine Untersuchungen weiter aus.[1]) Die Krystalle des Asparagins und der Asparaginsäure, welche beide optisch aktiv sind, zeigten gleichfalls die nicht überdeckbare Hemiedrie, ebenso die Salze der Äpfelsäure und die krystallisierte Verbindung des Traubenzuckers mit Chlornatrium.

Dagegen liess sich der Satz, wie schon Herschel gefunden hatte, nicht umkehren. Ameisensaurer Strontian giebt Krystalle mit nicht überdeckbarer Hemiedrie, doch konnte an der Lösung der rechten oder linken Krystalle keine Spur von Drehung der Polarisationsebene bemerkt werden. Auch giebt eine Lösung, die man aus lauter rechten Krystallen herstellt, beim Krystallisieren keineswegs nur rechte, sondern sowohl rechte wie linke Krystalle. In diesem Falle kommt vermutlich die Anordnung der Molekeln, welche die hemiedrische Ausbildung veranlasst, erst im Augenblicke des Krystallisierens zu Stande. Ähnlich verhielt sich Zinksulfat.

Indessen fand später E. Jacobsen,[2]) dass allerdings durch Auslesen gleichartiger Krystalle von ameisensaurem Strontian sich Mutterlaugen herstellen liessen, welche nur einseitige Krystalle gaben. Doch fand er gleichzeitig, dass je nach der Darstellungsweise der Ameisensäure vorherrschend entweder rechte oder linke Krystalle entstanden, so dass wahrscheinlich das Auftreten der hemiedrischen Flächen überhaupt durch gewisse Unreinigkeiten bedingt ist, welche sich in den gleichartigen Krystallen anhäufen und dadurch endlich solche Gemenge liefern, welche ausschliesslich einseitig ausgebildete Krystalle geben.

Auch von dem Satze, dass aktive Stoffe stets hemiedrisch krystallisieren, zeigten sich Ausnahmen.[3]) Der saure äpfelsaure Kalk krystallisiert aus reinem Wasser ohne hemiedrische Flächen. Setzt man aber etwas Salpetersäure hinzu, so erscheinen alsbald solche. Saures äpfelsaures Ammoniak zeigte gleichfalls, aus reinem und salpetersaurem Wasser krystallisiert, keine Hemiedrie, dieselbe wird aber hervorgebracht, wenn man einen Teil des Salzes bis zur Bräunung erhitzt und die Krystallisation aus einer Lösung erfolgen lässt, welche die hierbei entstandenen Zersetzungsprodukte enthält. Der Satz, dass optisch aktive Stoffe stets hemiedrisch krystallisieren, muss dahin eingeschränkt werden, dass sie das zwar können, aber nicht unter allen Umständen thun. Ein allgemeines Gesetz darüber, unter welchen Verhältnissen hemiedrische Flächen erscheinen, liess sich nicht ausfindig machen.

Weitere Forschungen[4]) liessen Pasteur endlich sogar einen Körper

---

[1]) C. rend. 31, 480. 1850. [2]) Pogg. 115, 493. 1861. [3]) C. rend. 35, 176. 1852. [4]) C. rend. 42, 1259. 1856.



finden, welcher im gelösten Zustande aktiv, an seinen Krystallen nicht die mindeste Spur von hemiedrischen Formen zeigte und mit der inaktiven Modifikation in allen Verhältnissen isomorph zusammen krystallisierte, was die bisher erwähnten Stoffe nicht thaten. Es ist das der amylschwefelsaure Baryt, welcher, aus gewöhnlichem Amylalkohol gewonnen, stets ein Gemenge eines aktiven und eines nichtaktiven Salzes darstellt, welches durch partielle Krystallisation geschieden werden kann. Pasteur nimmt an, dass in den Krystallen eine solche Anordnung der Molekeln stattfinde, dass der Mangel an Symmetrie, welcher die Hemiedrie bedingen würde, ausgeglichen wird. In welcher Weise dieser Ausgleich stattfindet, ist freilich nicht näher bestimmt worden.

Wenn es sonach scheint, dass weder dem Satze, dass enantiomorphe Krystalle stets Drehvermögen haben und dass optisch aktive Stoffe stets in enantiomorphen Formen krystallisieren, volle Allgemeinheit zukommt, so scheint sich doch der letzte Satz insofern zu bestätigen, als viele Formen optisch aktiver Stoffe als nur scheinbar holoedrisch erkannt worden sind. Als erfolgreichstes Hülfsmittel dazu dienen, wie erwähnt (S. 683), die Ätzfiguren, welche auch versteckte und in äusseren Krystallflächen nicht zur Erscheinung kommende Hemiedrien und Tetartoedrien aufgedeckt haben. Die Arbeiten von Baumhauer enthalten zahlreiche Beispiele dazu.

11. **Theorie der Drehung der Polarisationsebene in Krystallen.** Bereits früher (S. 458) ist auf die Erklärung hingewiesen worden, welche Fresnel[1]) über das Zustandekommen der Zirkularpolarisation gegeben hat. Die Existenz zweier entgegengesetzt zirkularpolarisierter Strahlen, in welche ein geradlinig polarisierter Strahl beim Durchtritt durch einen Quarz parallel der Hauptaxe zerfällt, ist von Fresnel und später von anderen nachgewiesen worden, so dass in dieser Hinsicht die Theorie wohl begründet erscheint.

Auf das Wesen der Anordnung der Molekeln, welche diese Wirkung hervorbringt, ist einiges Licht gefallen durch einen Versuch von Reusch.[2]) Derselbe schichtete dünne Glimmerblättchen so über einander, dass der optische Hauptschnitt jedes derselben gegen den des vorigen um einen aliquoten Bruchteil von 360° in demselben Sinne gedreht ist, und erhielt so ein Gebilde, welches einem zirkularpolarisierenden Krystalle um so ähnlicher ist, je dünner die Blättchen und je grösser ihre Anzahl ist.[3]) Sohncke parallelisiert diesen Versuch mit den Ergebnissen seiner Theorie

---

[1]) Ann. ch. ph. 28, 147. 1825. [2]) Pogg. 138, 628. 1869. [3]) Sohncke, Pogg. Erg. 8, 16. 1878.



der Krystallstruktur, welche zu regulären Punktsystemen geführt hatte, die einen ähnlichen schraubenförmigen Aufbau der Punktschichten zeigen, wie die Glimmerkombination von Reusch. Doch ist es bisher nicht gelungen, die Bedingungen zu finden, welche erfüllt sein müssen, damit die Molekeln der Krystalle eine derartige Anordnung annehmen.

E. Mallard[1]) hat unter der Voraussetzung einer geschichteten Konstitution der Krystalle eine mathematische Theorie der Lichtbewegung in derartigen Gebilden gegeben, welche die Erscheinungen der Doppelbrechung wie auch der Zirkularpolarisation umfasst, doch kann ich nicht unternehmen, die ausgedehnten Entwickelungen des Verfassers hier wiederzugeben.

Sechstes Kapitel. Änderungen des Aggregatzustandes.

1. **Schmelzen und Erstarren.** Feste Körper gehen bei Erhöhung der Temperatur in den flüssigen Zustand über unter Erscheinungen, die denen der Dampfbildung aus Flüssigkeiten vielfach ähnlich sind. Da es auch hier nur eine Temperatur giebt, bei welcher unter sonst gleichen Umständen ein Körper in beiden Aggregatzuständen gleichzeitig bestehen kann, so wird bei fortdauernder Wärmezufuhr die Temperatur eines schmelzenden Körpers sich nicht eher ändern, als bis er vollständig flüssig ist. Man macht, wie bekannt, von diesem Umstande Gebrauch, um den einen festen Punkt der Temperaturskala durch schmelzendes Eis zu bestimmen. Durch Erniedrigung der Temperatur gehen die geschmolzenen Körper wieder in den festen Zustand über, und zwar bei derselben Temperatur, bei welcher sie schmelzen. Zuweilen ist die Schärfe dieses Überganges nicht vorhanden; es giebt zahlreiche Körper, welche vor dem wirklichen Schmelzen weich werden und einen halbflüssigen Zustand annehmen, und ebenso beim Erstarren eine lange Reihe von Zuständen durchlaufen, welche verschiedene Zwischenstufen zwischen dem festen und flüssigen darstellen. Doch lässt sich fast immer nachweisen, dass solche Stoffe nicht homogen sind. Die Erscheinungen des Weichwerdens lassen sich dann so erklären, dass ein Anteil des festen Körpers in den flüssigen Zustand übergegangen ist, während der andere noch zum Teil fest, zum Teil in dem ersten gelöst ist. Man hat also einen Zustand, wie er in gröberem Massstabe von einem mit zunehmenden Mengen Wasser ver-

[1]) Ann. de Mines, Mars — Avril. 1881.



mischten plastischen Thon dargestellt wird. Bei steigender Temperatur löst sich mehr und mehr von dem festen Körper, und gleichzeitig nimmt die Zähigkeit des flüssigen Anteils ab (vgl. S. 497); ist endlich alles gelöst, so ist der Körper geschmolzen. Beim Erkalten erfolgt die umgekehrte Reihe von Erscheinungen.

Es muss hervorgehoben werden, dass Stoffe, die sich so verhalten, amorph zu sein pflegen. Stoffe, die krystallinisch erstarren, zeigen immer einen bestimmten Schmelzpunkt. Kann ein Stoff in beiden Zuständen, krystallinisch und amorph, erscheinen, so ist der Schmelzpunkt der letzten Modifikation stets merklich niedriger[1]) als der der ersten. Auf einige bemerkenswerte Beispiele dafür hat F. Wöhler[2]) aufmerksam gemacht.

Es fällt nicht schwer, diese Thatsachen mit der Molekularhypothese in Einklang zu bringen und sie so gewissermassen zu erklären, wenn man daran festhält, dass für die Molekeln der krystallisierten Körper bestimmte, regelmässige Lagen anzunehmen sind, während denen amorpher Körper willkürliche oder zufällige Anordnung zuzuschreiben ist. Insbesondere ist der allmähliche Übergang der letzteren und der plötzliche der ersteren in den Zustand der Flüssigkeit leicht anschaulich zu machen, doch soll auf eine ausführliche Darstellung verzichtet werden, da zur Zeit die entsprechenden Vorstellungen noch so wenig entwickelt sind, dass eine experimentelle Prüfung ihrer Stichhaltigkeit sich nicht ausführen lässt.

2. **Überkaltung.** Der eben geschilderte regelmässige Verlauf des Schmelz- und Erstarrungsprozesses findet indessen nur in dem Falle statt, dass in der Flüssigkeit etwas von dem festen Körper vorhanden ist; anderenfalls kann der flüssige Zustand bei Temperaturen beobachtet werden, welche weit unter der Schmelztemperatur des Körpers liegen. Man nennt solche Flüssigkeiten überschmolzene, besser überkaltete und erhält sie am leichtesten, wenn man die geschmolzene Flüssigkeit gegen den Staub der Luft sowie gegen heftige Erschütterungen geschützt erkalten lässt. Kleine Tröpfchen halten sich besser flüssig als grosse Mengen; so beobachtete Faraday flüssige Schwefeltröpfchen bei Zimmertemperatur, also etwa 100° unter dem Schmelzpunkte. Bei Berührung mit einem Stücke des festen Körpers beginnen diese Flüssigkeiten sofort zu erstarren, indem sich ihre Temperatur erhebt, doch höchstens auf die

[1]) Der rote, sogenannte amorphe Phosphor macht nur eine scheinbare Ausnahme; er ist unzweifelhaft krystallinisch, wenn auch seine Krystallform nicht bekannt ist. [2]) Pogg. 54, 255. 1841.



des Schmelzpunktes. Die Erscheinung rührt von einer spezifischen Wirkung des festen Körpers her, denn taucht man z. B. in geschmolzenes und überkaltetes unterschwefligsaures Natron einen mit dem erstarrten Salze überzogenen Glasstab, so gelingt es leicht, denselben nach einigen Augenblicken mit den angeschossenen Krystallen aus der Flüssigkeit zu entfernen, ohne dass diese zu erstarren fortfährt.[1])

Was die Erklärung dieser Erscheinung anlangt, so ist ihre Analogie mit den Verhältnissen überhitzter Flüssigkeiten und überkomprimierter Dämpfe (S. 274 ff.) unverkennbar. Da jedoch zur Zeit die Molekulartheorie der festen Körper zu wenig entwickelt ist, so haben sich die Vorgänge noch nicht durch eine allgemeine Zustandsgleichung darstellen lassen. De Coppet hat[2]) die molekularen Vorstellungen über die Natur der Aggregatzustände herangezogen, um wenigstens eine qualitative Anschauung über den Vorgang der Überkaltung zu finden, die ich hier folgen lasse:

„Nehmen wir an, ein Krystall werde erwärmt: dann wird zuerst die Temperatur der Molekeln an seiner Oberfläche steigen, alsdann pflanzt sich die Molekularbewegung in das Innere fort. Bei weiterem Erhitzen wird die Intensität der Bewegung bei einzelnen Molekeln einen solchen Grad erreichen, dass die gegenseitige Anziehung derselben überwunden wird. Sie werden ihre festen Gleichgewichtslagen verlassen und bei weiterem Erwärmen wird der ganze Krystall verflüssigt.

Wenn umgekehrt eine krystallisierbare Flüssigkeit in Berührung mit einem Krystall desselben Stoffes erkaltet, so werden die Flüssigkeitsmolekeln von genügend niedriger Temperatur, welche den Krystall begegnen, von diesem zurückgehalten werden und sich auf seiner Oberfläche ablagern. Anders werden die Sachen, wenn kein fester Körper zugegen ist. Alsdann erfordert die Bildung des ersten krystallinischen Teilchens das gleichzeitige Zusammentreffen mehrerer Molekeln unter ganz besonderen Bedingungen. Dieses zufällige Zusammentreffen kann lange, ja unendliche Zeit auf sich warten lassen. In dem Masse, wie die Temperatur fällt, nimmt die Anzahl der kälteren Molekeln und damit die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens unter günstigen Bedingungen zu.

Daraus folgt, dass die Zeit, nach welcher eine überkaltete Flüssigkeit krystallisiert, im allgemeinen um so kürzer ist, je niedriger die Temperatur sinkt, was der Erfahrung entspricht."

Weiter schliesst Coppet, dass diese Zeit auch umgekehrt proportio-

---

[1]) Unveröffentlichte Beobachtung des Autors.

[2]) A. ch. ph. (5) 6, 275. 1875.



nal der Masse des geschmolzenen Stoffes sei, weil die Möglichkeit eines günstigen Zusammentreffens mit dem Volum zunimmt. In der That lassen sich kleine Tröpfchen viel leichter überkalten, als grosse Massen. Doch lassen sich experimentelle Bestätigungen dieser Sätze wohl nur äusserst schwer beschaffen. Ausserdem fehlt in diesen Anschauungen eine Erklärung für die spezifische Wirkung gerade des festen Körpers, zu welchem eine Flüssigkeit erstarrte. Denn da jeder fester Körper die Flüssigkeitsmolekeln anzieht, müsste jeder die zurückhalten können, welche sich am langsamsten bewegen, und somit eine Erstarrung bewirken. Das findet aber nicht statt, denn eine Flüssigkeit kann leicht in Berührung mit fremden festen Körpern überkaltet werden, nur unter keiner Bedingung in Berührung mit ihrem eigenen Erstarrungsprodukt.

Vielleicht lässt sich die Erklärung auf folgendem Wege finden. Die Molekeln auf der Oberfläche eines Körpers befinden sich in einem weniger stabilen Zustande, als die im Inneren, denn es ist Arbeit erforderlich, um die Oberfläche zu vergrössern. Dies gilt sicher für Flüssigkeiten und sehr wahrscheinlich für feste Körper. Ein fester Körper in einer Flüssigkeit, die aus gleichen Molekeln besteht wie er selbst, wird also die Tendenz zeigen, möglichst viel Molekeln zu inneren zu machen, wie ja überall die Tendenz zur stabilsten Anordnung in der Natur vorhanden ist. Seine Schmelztemperatur ist diejenige, bei welcher die Energie der Molekularbewegung die entsprechende Arbeit der Loslösung der Molekeln leisten kann; ist die Energie aber geringer, so wird der feste Körper seinerseits progressiv die sämtlichen Molekeln bis auf die letzten zu inneren machen, d. h. die Flüssigkeit wird erstarren.

Sind dagegen nur fremde feste Körper in Berührung mit der erkaltenden Flüssigkeit, so liegt kein Grund zum Festwerden vor, denn die Oberfläche jener würde durch Ablagerung eines fremden Körpers nicht verringert werden. Die Flüssigkeit behält somit ihren Zustand einstweilen bei, bis sich bei weiterer Abkühlung die Bedingungen zur spontanen Bildung des festen Körpers einstellen, die oben von Coppet besprochen worden sind.

3. **Übersättigte Lösungen.** Ganz dieselben Gesetze wie für überkaltete Flüssigkeiten gelten für übersättigte Lösungen. Es ist schon früher hervorgehoben worden (S. 372), dass ein Sättigungszustand nur dann als definiert angesehen werden kann, wenn er bei Gegenwart des festen Körpers bestimmt worden ist, welcher in der Flüssigkeit gelöst ist oder sich aus derselben ausscheiden kann. Ist ein solcher nicht zugegen, so kann für die Menge des gelösten Stoffes keine bestimmte Grenze angegeben werden.

Die Erscheinung der Übersättigung und die Bedingung ihrer Aufhebung war schon im vorigen Jahrhundert vollkommen sicher bekannt: letztere wurde von Lowitz[1]) festgestellt. In der Folge sind zahllose Untersuchungen über die Erstarrung übersättigter Lösungen ausgeführt worden, die indessen kein anderes Ergebnis geliefert haben, als das oben erwähnte.

Die ältere Litteratur findet sich in der fünften Auflage des Gmelinschen Handbuches (I, 8) zusammengestellt. Von französischen Autoren wird als Entdecker der Übersättigung gewöhnlich Gay-Lussac genannt, der indessen nicht den mindesten Anspruch darauf hat; er hat nur zu den vorhandenen einige neue Versuche gefügt. Die neueren Autoren, die über diesen Gegenstand gearbeitet haben, sind Loewel[2]), Terreil[3]), Violette[4]), Gernez[5]), Lecocq de Boisbaudran[6]), Coppet[7]), Jeannel[8]), Dubrunfaut[9]), van Menshbrugge[10]), Reischauer[11]), Baumhauer[12]), Tscherbatschew[13]), Liversidge[14]), Tomlinson[15]) und andere.

Die untenstehende Litteraturzusammenstellung, die auf Vollständigkeit keinen Anspruch macht, zeigt, mit welcher Vorliebe die hierhergehörigen Erscheinungen untersucht worden sind. Man kann nicht sagen, dass das Ergebnis dieser Bemühungen ihrer Vielfältigkeit entspricht. Fast immer ist man lediglich auf eine Bestätigung des fundamentalen Satzes herausgekommen, dass die einzig sichere Ursache der Aufhebung des überkalteten Zustandes die Berührung mit einem Krystalle des gelösten Körpers ist.

Es konnte nicht fehlen, dass bei Gelegenheit dieser Forschungen Thatsachen beobachtet wurden, die für die Theorie der Lösungen von Bedeutung sind. So fand schon Faraday und Ziz, dass übersättigte Glaubersalzlösungen bei niedrigen Temperaturen Krystalle ausscheiden, welche weniger Wasser (7 Atome nach den Bestimmungen von Loewel)

---

[1]) Nov. comm. Petropol. XI 271. 1794, cit. nach Frankenheim, Pogg. 111, 3. 1860. [2]) C. rend. 30, 163; 32, 907; 34, 642; 35, 219; 40, 481 u. 1169. 1850 bis 1855. A. ch. ph. (3) 29, 62. 1850. [3]) C. r. 51, 504. 1860.

[4]) C. r. 60, 831; ib. 973. 1865; ib. 76, 171. 1873. [5]) C. r. 59, 71; ib. 298; ib. 847; C. r. 60, 833 u. 1027; 63, 843; 66, 853; 75, 1705; 76, 566; 79, 912 u. 1332. 1864—1874. [6]) C. r. 64, 1249; 65, 111; 66, 497; 68, 1329; 75, 450; 79, 802, 1074, 1491; 1867—1874. Ferner A. ch. ph. (4) 9, 183. 1866 und ib. 18, 246. 1869. [7]) C. r. 74, 328; 76, 434; 1872—73. A. ch. ph. (4) 26, 539. 1872.

[8]) C. r. 63, 606; 76, 486. 1866—1873. A. ch. ph. (4) 6, 160. 1865.

[9]) C. r. 68, 916 u. 1218. 1869. [10]) C. r. 76, 45 u. 874. 1873. [11]) L. A. 115, 116. 1860. [12]) J. pr. Ch. 104, 449. 1868. [13]) B. B. 1873, 1459.

[14]) Proc. Roy. Soc. 20, 497. 1872. [15]) Phil. Mag. 40, 295. 1870; ib. 44. 223. 1872. Proc. Roy. Soc. 20, 41. 1871.

enthalten, als das Glaubersalz $Na_2SO_4 + 10H_2O$. Dieselben vermehren sich bei weiterer Erkaltung, vermindern sich bei der Erwärmung, kurz, verhalten sich wie die meisten Salze. Dabei bleibt aber immer die Flüssigkeit in bezug auf Glaubersalz übersättigt und erstarrt, sowie sie mit dem kleinsten Teilchen desselben zusammenkommt. Es ist dies ein gutes Beispiel für den Satz, dass der Sättigungsgrad einer Lösung von dem festen Körper bestimmt wird, mit dem sie in Berührung ist; in bezug auf $Na_2SO_4 + 7H_2O$ sind die fraglichen Flüssigkeiten gesättigt, in bezug auf $Na_2SO_4 + 10H_2O$ übersättigt. Loewel hat eine Tabelle über diese zwei Sättigungsgrade gegeben.

Mit den Krystallen des gelösten Stoffes teilen isomorphe Krystalle die Fähigkeit, die Übersättigung aufzuheben. Dabei lässt sich beobachten, dass z. B. in einer übersättigten Lösung von Nickelsulfat dieses sich in verschiedenen Formen und mit verschiedenem Wassergehalte ausscheidet, je nachdem man verschiedene Vitriole zur Aufhebung der Übersättigung anwendet.

Gernez hat diese Erscheinung dazu benutzt, um aus den Lösungen des traubensauren Natron-Ammoniaks nach Willkür rechts- oder linksweinsaures Salz auszuscheiden, wie früher erwähnt wurde (S. 472).

Alle diese Thatsachen zeigen, dass der Übersättigungszustand in keiner Weise als ein abnormer anzusehen ist, wie es gewöhnlich geschieht. Die Eigenschaften übersättigter Lösungen sind in keiner Weise scharf von denen der nicht gesättigten geschieden; insbesondere hat Coppet bei seinen Versuchen über das Gefrieren von Salzlösungen (S. 410) an übersättigten Lösungen dieselben Gesetze gefunden, wie an nicht gesättigten.

Es ist daher auch natürlich, dass die Erscheinung sich nicht auf einzelne Stoffe beschränkt; sie ist im Gegenteil eine allgemeine Eigenschaft aller löslichen Stoffe. Doch zeigen sich deutliche Unterschiede in der Leichtigkeit, mit welcher dieser Zustand aufgehoben wird. Während es keine Mühe macht, bei Glaubersalz, Magnesiumsulfat, Alaun u. s. w. hochgradige Übersättigung zu erzielen, widersetzen sich andere Salze, wie Salpeter und Salmiak, der Erzeugung starker Übersättigung. Wovon das abhängt, ist noch nicht erkannt; im allgemeinen neigen wasserhaltige Salze zur Übersättigung im Gegensatze zu den wasserfrei krystallisierenden, doch zeigen sich auch Ausnahmen. In unzweifelhaftem Zusammenhange aber mit der Fähigkeit, übersättigte Lösungen zu bilden, steht die Fähigkeit der Salze, in grossen, gut ausgebildeten Krystallen anzuschiessen. Während Salpeter und Salmiak nur schwer gute Krystalle geben, erhält man auch aus geringen Lösungsmengen von Glauber- und Bittersalz sowie

Alaun leicht die schönsten Exemplare. Die Erklärung ergiebt sich aus der Betrachtung des Vorganges beim Wachsen der Krystalle. Die Lösung wird durch Verdunstung und Abkühlung übersättigt und scheidet feste Substanz aus. Kann die Übersättigung leicht einen höheren Grad annehmen, so erfolgt die Ausscheidung an einigen wenigen Punkten, und man erhält grosse Krystalle; tritt dagegen schon bei geringer Übersättigung spontane Ausscheidung ein, so entstehen zahlreiche kleine Krystalle, zu deren Wachstum es an der nötigen Zeit fehlt, bis die Diffusion wiederum übersättigte Lösung in ihre Nähe führt. Dieselbe Betrachtung erklärt den Vorteil einer möglichst verzögerten Abkühlung oder Verdunstung zur Erzielung grosser Krystalle.

4. **Entstehung der Krystalle.** Es ist nach dem Vorstehenden unzweifelhaft, dass zwischen dem Zustande der kleinsten Teilchen innerhalb einer Flüssigkeit, in welcher sich ein Krystall bildet, und innerhalb des letzteren ein weitergehender Unterschied herrscht, als die Verschiedenheit des flüssigen und festen Zustandes allein mit sich bringt. Neben der gesetzmässigen Anordnung der Molekeln zu krystallinischen Gebilden finden im Momente des Festwerdens noch Verbindungen der Molekeln unter sich und mit denen des Lösungsmittels zu grösseren Komplexen statt, welche vorher in der Flüssigkeit nicht bestanden hatten. Die Beweise dafür lassen sich zahlreich anführen. Die Lösungen dimorpher Stoffe zeigen keinen Unterschied in ihrem Verhalten, wenn man sie aus den verschiedenen Modifikationen in gleichen Verhältnissen darstellt, es muss also durch den Lösungsakt die besondere Anordnung, welche den Unterschied der Form bedingte, zerstört worden sein. Ebenso erhält man identische Lösungen aus einem Salze, welches mit verschiedenen Mengen Krystallwasser in verschiedenen Formen krystallisieren kann. Umgekehrt lassen sich aus übersättigten Lösungen Körper von verschiedener Form und verschiedenem Wassergehalt ausscheiden, wenn man einen entsprechenden Krystall in die Flüssigkeit bringt.

Die häufig aufgeworfene Frage, ob die wasserhaltigen Salze mit ihrem Krystallwasser verbunden in der Lösung existieren, ist somit verneinend zu beantworten,[1] wenn auch nicht in Abrede gestellt werden

[1] Gegen dieses Resultat scheinen die Ergebnisse von Wüllner und Rüdorff (S. 405 u. 409) zu sprechen, welche in bestimmten Fällen die Salze in der Lösung mit Wasser verbunden annehmen mussten, um eine Übereinstimmung der Beobachtungen mit ihren Gesetzen zu erlangen. Doch ist namentlich bei Wüllners Versuchen zu berücksichtigen, dass die Annahme, das von dem Salze gebundene Krystallwasser habe gar keine Dampfspannung, jedenfalls mit den Thatsachen sich nicht verträgt, da bekanntlich alle krystallwasserhaltigen Salze sich durch

soll, dass zwischen den Molekeln des gelösten Stoffes und denen des Lösungsmittels Verbindungen stattfinden.

Die erste Bildung der Krystalle lässt sich bei Salzlösungen und dergleichen mikroskopisch nicht verfolgen, weil gewöhnlich im Gesichtsfelde an einer bislang gleichförmigen Stelle plötzlich ein Kryställchen erscheint, welches dann weiter wächst. Leichter gelangt man zu einer Anschauung derselben, wenn man durch geeignete Lösungen Niederschläge auf dem Objektträger erzeugt. Der älteste Versuch, die hier auftretenden Erscheinungen zu einer Theorie der Krystallgenese zu verwerten, scheint von H. F. Link [1]) gemacht zu sein. Die ziemlich richtigen Beobachtungen dieses Autors wurden getrübt durch seine Theorie des festen Aggregatzustandes, nach welcher dieser durch eine Wiederholung und Anhäufung der Anordnung, wie sie auf der Oberfläche der Flüssigkeiten stattfindet, bedingt wird. Link fand, dass die Niederschläge zunächst in der Form flüssiger Kügelchen erscheinen, die zusammenfliessen und erst allmählich in den festen uud gleichzeitig krystallisierten Zustand übergehen. Er sah diese Kügelchen als hohl, wie Seifenblasen, an, was allerdings eine Konsequenz seiner Theorie aber durch keine Beobachtung begründet war.

Ähnliche Beobachtungen in typischer Ausprägung machte C. Schmidt [2]) am Asaron (einem indifferenten Stoff aus den Wurzeln von Asarum europaeum). Versetzt man eine alkoholische Lösung des Stoffes mit Wasser, so erhält man eine milchige Trübung, welche unter dem Mikroskop sich in eine Unzahl von kleinen Tröpfchen auflöst. Diese zeigen anfangs lebhafte Bewegung, welche sich allmählich verlangsamt, dann ordnen sich je vier Tröpfchen neben einander an, ihre angrenzenden Oberflächen verschmelzen allmählich, während die freien Seiten ihre runde Begrenzung in eine scharfkantige verwandeln und so den primitiven Krystall herstellen. Kommen während dieses Bildungsprozesses weitere Tröpfchen mit dem werdenden Krystall in Berührung, so verschmelzen sie mit demselben und erzeugen neue Flächen, die nicht mehr der primitiven, vom Prisma und der basischen Endfläche allein begrenzten Form angehören.

Auch Frankenheim [3]) hat zahlreiche Beobachtungen über die Entstehung der Krystalle angestellt. Im Anschluss an die oben geschilderten

---

Erwärmen von ihrem Wasser befreien lassen. Die Erklärung der obwaltenden Verhältnisse dürfte vielmehr in der Bindung wechselnder Mengen von Wassermolekeln durch die Salzmolekeln zu suchen sein, die etwa beim Chlorcalcium dahin führen, dass durchschnittlich von jeder Molekel $CaCl_2$ sechs Molekeln Wasser festgehalten und an der Beteiligung bei der Dampfbildung verhindert werden.

[1]) Pogg. 46, 258. 1839. [2]) L. A. 53, 171. 1845. [3]) Pogg. 111, 1. 1860.

Vorgänge ist aus der ausgedehnten Abhandlung zunächst die bemerkenswerte Thatsache zu erwähnen, dass eine Bildung des Krystalles aus den Dämpfen seiner Substanz direkt nie stattzufinden scheint; die Verdichtung des Dampfes ergiebt vielmehr zunächst ausschliessliche flüssige Tröpfchen, welche erst später, unter Umständen nach langer Zeit, zu Krystallen erstarren. Dies findet selbst bei Temperaturen statt, welche weit unter der Erstarrungstemperatur des fraglichen Stoffes liegen. So lässt sich Phosphor noch bei 0° an einem in unmittelbarer Nähe befindlichen kühleren Glasplättchen in Tropfen verdichten und ähnlich verhält sich Schwefel bei höheren Temperaturen, die aber noch weit unter dem Schmelzpunkte desselben liegen. Diese Tropfen erstarren zuweilen sehr lange nicht, thun es aber stets sofort, sowie sie mit einem Stäubchen desselben Stoffes in festem Zustande in Berührung kommen; sie befinden sich also in überkaltetem Zustande.

Ebenso scheint die Ausscheidung des Unlöslichen aus Flüssigkeiten zunächst immer in Tropfenform, also im Zustande einer überkalteten Flüssigkeit stattzufinden. Frankenheim hat solche Erscheinungen namentlich bei Fällen der Lösungen von Salzen, wie schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Natron und Manganoxydul, schwefelsaure und chromsaure Magnesia, Salmiak u. s. w. mit Alkohol beobachtet. Selbst der kohlensaure Kalk scheidet sich zunächst bei seiner Darstellung in Form von Tröpfchen aus, die erst allmählich erstarren und die charakteristischen kleinen Rhomboeder bilden. Es mag hier daran erinnert werden, dass in dem ersten Zustande der kohlensaure Kalk in Wasser löslich ist, im zweiten nicht.

Aus diesen Verhältnissen erklärt sich die jedem Analytiker geläufige Thatsache, dass man Niederschläge gleich nach ihrer Bildung meist nicht filtrieren kann, sie müssen kürzere oder längere Zeit stehen, ehe das Filter sie zurückhält. Auch steht hiermit im Zusammenhange die langsame Ausscheidung der in Wasser nicht völlig unlöslichen Niederschläge, wie phosphorsaure Ammoniak-Magnesia oder Weinstein, und die beschleunigende Wirkung, welche der Zusatz einer Spur des festen Körpers, verbunden mit lebhafter Bewegung der Flüssigkeit, auf die Ausscheidung hat.

Wie man sieht, führen alle diese Thatsachen auf die fundamentale Erscheinung zurück, dass eine überkaltete Flüssigkeit in Berührung mit einem erstarrten Anteil nicht bestehen kann (S. 729), sondern gleichfalls erstarrt; welches aber die besondere Wirkung des festen Körpers hierbei ist, darüber hat man nur Vermutungen. Die Wirkung scheint mit der Grösse des festen Körpers zuzunehmen; es ist schon sehr lange bekannt,

dass ein krystallinisches Pulver unter einer gesättigten Lösung desselben Stoffes sich allmählich in grössere Krystalle verwandelt.

5. **Die Krystalliten.** Zwischen den gestaltlosen Tröpfchen, die sich im ersten Moment der Ausscheidung bilden, und den fertigen Krystallen existieren noch mannigfaltige Zwischenstufen, die H. Vogelsang[1]) mit dem Namen Krystalliten belegt und stufenweise als Globuliten, Margariten und Longuliten unterschieden hat. Dadurch, dass man eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff mit einer solchen von Kanadabalsam vermischt und das Lösungsmittel verdunsten lässt, erhält man zunächst runde, isotrope Tröpfchen, die Globuliten. Ist in diesem Zeitpunkt der Kanadabalsam schon erstarrt, so bleiben die Ausscheidungen in diesem Zustande; der Schwefelkohlenstoff verfliegt vollständig und der Schwefel hinterbleibt fest aber amorph. Gestattet das Lösungsmittel dagegen noch Bewegungen, so sieht man die Globuliten zu perlschnurförmigen Gebilden, den Margariten zusammentreten, welche in weiterer Entwickelung nadel- oder spitz kegelförmige Gebilde, Longuliten, erzeugen, an denen nur eine Art Querteilung die Entstehung aus den Globuliten verrät.

Ist das Mittel auch nach der Bildung der Margariten noch flüssig, so geht, gewöhnlich von wenigen Punkten aus, die wirkliche Krystallisation vor sich, indem die Tröpfchen einzeln oder nach erfolgter Zusammenlegung mehrerer sich in wohlgeformte Krystalle verwandeln, welche sich meist regelmässig und mit parallelen Axen an einander lagern.

Ich kann auf die ausgedehnten Anwendungen dieser Beobachtungen, welche der Autor auf Schlacken und Gesteine macht, nicht eingehen. Auch die Theorie der Krystallbildung aus Globuliten, die trotz ihrer isotropen Beschaffenheit doch mit „Krystallisationskraft“ in polarer Verteilung ausgestattet sein sollen, kann ich um so weniger ausführlich darstellen, als sie sehr unwahrscheinlich und mit Erfolg von O. Lehmann[2]) bestritten worden ist.

6. **Entwickelung der Krystalle.** Das Wachstum einmal ausgeschiedener Krystalle in ihren Lösungen findet auf Grund der schon wiederholt erwähnten Eigenschaft statt, dass der Zustand der Überkaltung oder Übersättigung durch die Gegenwart eines entsprechenden Krystalles unter Ausscheidung fester Substanz aufgehoben wird. Gerät also eine Schmelze oder eine Lösung in diesen Zustand, so wird der Krystall zunächst aus seiner Umgebung feste Substanz auf sich niederschlagen und dieselbe dadurch erwärmen resp. verdünnen. Durch Wärmeleitung oder Diffusion

---

[1]) H. Vogelsang, Die Krystalliten. Bonn 1875.
[2]) Ztschr. f. Kryst. 1, 463. 1877.

wird die Übersättigung immer wieder hergestellt, durch den Krystall dagegen immer wieder aufgehoben. Die hier auftretenden Erscheinungen sind von O. Lehmann ausführlich geschildert und zum Teil erklärt worden;[1]) ich muss wegen weiterer Einzelheiten auf die Abhandlungen dieses Autors verweisen.

Die verschiedenen Flächen eines Krystalles wachsen nicht mit gleicher Schnelligkeit. Namentlich haben Beimengungen aller Art, die in der Flüssigkeit, aus welcher die Ausscheidung stattfindet, der **Mutterlauge**, enthalten sind, den allergrössten, in seiner Gesetzmässigkeit aber noch gänzlich unbekannten Einfluss auf die relative Ausdehnung der einzelnen Krystallflächen und das Auftreten neuer Formen. So krystallisiert Chlornatrium gewöhnlich in Würfeln, bei Gegenwart von Ätznatron, Harnstoff, Kleesalz u. s. w. in Oktaedern. Betragen die Beimengungen wenig, so erhält man Kombinationen beider. So ist ferner schon oben mitgeteilt worden, dass beim traubensauren Ammoniak die hemiedrischen Flächen nicht aus reiner Lösung, wohl aber aus einer durch die Zersetzungsprodukte verunreinigten zu erhalten sind. Zahlreiche andere Beispiele teilt Frankenheim (a. a. O. S. 57) mit, wie denn über diese Dinge namentlich früher viel experimentiert worden ist, ohne dass sich greifbare Resultate ergeben haben.

Mit besonderer Geschwindigkeit wächst ein Krystall in seiner Mutterlauge an verletzten Stellen. Die hier auftretenden Erscheinungen sind von Pasteur[2]) sehr anschaulich geschildert worden; sie erinnern lebhaft an die Reproduktion verletzter Teile im lebenden Organismus. „Wenn ein Krystall an irgend einem seiner Teile abgebrochen und dann wieder in seine Mutterlauge gelegt worden, zeigte sich, während er sich durch Ablagerung krystallinischer Teilchen in allen Richtungen vergrösserte, eine sehr lebhafte Arbeit an dem abgebrochenen oder entstellten Teile, so dass er in einigen Stunden nicht nur der Regelmässigkeit der allgemeinen Arbeit, sondern auch der Wiederherstellung der Regelmässigkeit an dem verletzten Teil genügte. Es hält oft sogar schwer, sein Erstaunen zu unterdrücken, wenn man den Krystall kurze Zeit hernach untersucht und ihn mit seinem gewöhnlichen Aussehen wiederfindet, ungeachtet man ihn bisweilen ganz ausserordentlich entstellt hatte.“

7. Volumänderung beim Schmelzen und Erstarren. Die Thatsache, dass beim Erstarren verschiedene Stoffe sich teils zusammenziehen, teils ausdehnen, war schon 1726 Réaumur bekannt, der aus der Form der

[1]) Ztschr. f. Kryst. 1, 453. 1877. [2]) C. rend. 43, 795. 1856. Pogg. 100, 161. 1856. Ältere Beobachtungen siehe Pogg. 109, 529. 1860, wonach schon 1842 Jordan derartige Beobachtungen gemacht hat.



Oberfläche der erstarrten Masse einen Rückschluss auf das fragliche Verhalten zog. Mit konvexer Oberfläche erstarrt ausser Wasser noch Wismuth, auf geschmolzenem Gusseisen schwimmt festes; diese Stoffe dehnen sich also beim Erstarren aus. Alle anderen Substanzen, wie Schwefel, Wachs, die Fette, vermindern ihr Volum beim Erstarren und bilden deshalb eine konkave Oberfläche.

Marx bestätigte 1830 diese Resultate[1]), er fand, dass auch einige Legierungen des Wismuths dessen Eigentümlichkeiten teilen, so dessen Legierung mit $\frac{1}{4}$ Natrium, mit dem vierfachen Gewicht Antimon u. s. w. Besonders gross fand er die Ausdehnung beim geschmolzenen Schwefelwismuth, wo sie fast ein Viertel des Volums betragen soll. Die Messungen wurden in der Weise angestellt, dass die während des Festwerdens über die zuerst erstarrte Oberfläche hervorgetriebenen warzigen Massen abgetrennt und mit dem ganzen Stücke verglichen wurden. Die Methode ist zwar bequem, aber wohl nicht sehr genau. Viel unsicherer, ja ganz falsch ist indessen ein später von Karmarsch angewendetes[2]) Verfahren, aus den Dimensionen einer Gussform und des erkalteten Gussstückes unter Zugrundelegung des bei niederen Temperaturen bestimmten Ausdehnungskoeffizienten die fragliche Grösse zu berechnen.

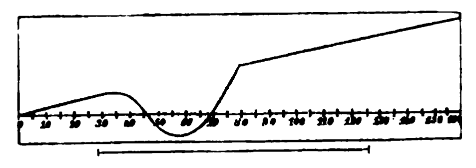


Fig. 122. Roses Metall.

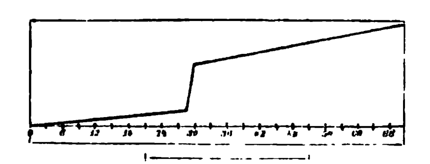


Fig. 123. Phosphor.

Die ersten genauen Bestimmungen rühren von G. A. Erman[3]) her, der die hydrostatische Wägung anwandte und seine Zahlen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete. Er experimentierte mit Phosphor und mit dem Roseschen Metallgemische aus 2 Teilen Wismuth, einem Teile Blei und einem Teile Zinn, welches bei 94° schmilzt. Seine Ergebnisse sind in den beiden Volumkurven Fig. 122 u. 123 dargestellt, deren Abscissen Temperaturen nach Réaumur sind; der unten verzeichnete Massstab giebt $\frac{1}{10}$ des Volums bei 0° an. Wie man sieht, nimmt das Volum des Phosphors nahe proportional der Temperatur bis zum Schmelzpunkt, 29° R., zu, alsdann erfolgt eine plötzliche Ausdehnung, und nach voll-

[1]) Schweigg. 58, 454; ib. 60, 1. 1830. [2]) bei Marx, J. pr. Ch. 22, 136. 1841. [3]) Pogg. 9, 557. 1827.

ständiger Schmelzung wiederum eine regelmässige, der Temperatur proportionale Zunahme, die aber grösser ist, als beim festen Phosphor. Die Rosesche Legierung zeigt ein sehr sonderbares Verhalten. Nach einer

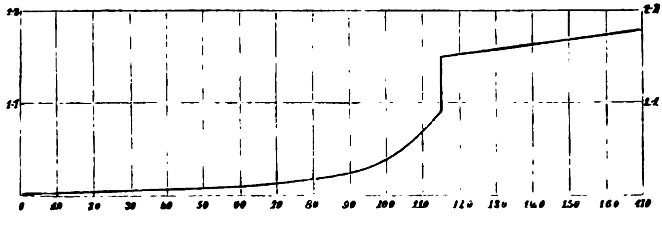


Fig. 124. Schwefel.

Periode geradliniger Ausdehnung nimmt das Volum stark ab und sinkt sogar unter den Wert, welchen es bei 0° hatte; alsdann erfolgt eine starke

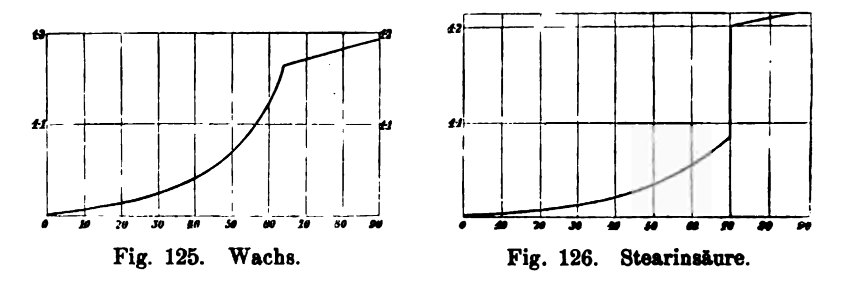


Fig. 125. Wachs. Fig. 126. Stearinsäure.

Ausdehnung bis zum Momente vollständiger Schmelzung. Hier verkleinert sich der Ausdehnungskoeffizient plötzlich auf den Wert, den er zwi-

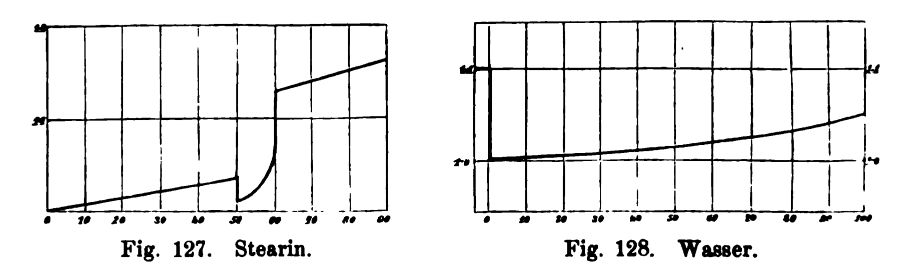


Fig. 127. Stearin. Fig. 128. Wasser.

schen 0° und 30° hatte, und die weitere Ausdehnungskurve verläuft in der Verlängerung dieser Geraden. Diese Anomalien sind auf den unregelmässigen Schmelzvorgang zurückzuführen, wobei wahrscheinlich verschiedene Verbindungen der Metalle sich aus der erstarrenden Flüssigkeit absondern.

Im Jahre 1855 veröffentlichte H. Kopp[1]) eine grössere Reihe ähnlicher Bestimmungen, welche er mittelst eines dilatometrischen Apparates, bestehend aus einem einerseits geschlossenen kleinen Glascylinder und einem engen geteilten Messrohre, die durch einen ölgetränkten Korkstopfen verbunden waren, ausführte. Die Versuchssubstanz wurde in einem engen Glase geschmolzen, dieses in den Cylinder gestellt und der ganze Apparat mit einer Flüssigkeit gefüllt, deren Ausdehnung vorher bestimmt worden war. Je nachdem letztere leichter oder schwerer war als die Substanz, wurde das innere Glas mit der Öffnung nach oben oder unten in den Cylinder gethan. Indem unter stufenweiser Erwärmung der Stand der Flüssigkeit im Messrohre abgelesen wurde, konnte aus der beobachteten Volumveränderung unter Abzug der Ausdehnung der Flüssigkeit sowie des Glases[2]) die Volumänderung des festen Körpers bestimmt werden.

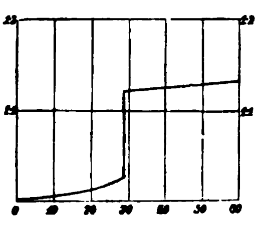


Fig. 129. Chlorcalcium.

Kopp untersuchte Phosphor, Schwefel, Wachs, Stearinsäure, Stearin, Wasser, krystallisiertes Chlorcalcium ($CaCl_2 + 6\,H_2O$), Natriumphosphat ($Na_2HPO_3 + 12\,H_2O$), unterschwefligsaures Natron ($Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$) und Rosesches Metall. Die von Erman mit letzterem und mit Phosphor erhaltenen Resultate wurden bestätigt, über das Verhalten der anderen Körper geben die Kurven Fig. 124—131 Auskunft. Hervorzuheben ist dabei noch folgendes. Die Ausdehnung der festen Körper ist entfernt vom Schmelzpunkte der Temperatur nahe proportional; in der Nähe desselben nimmt sie dagegen zu (nur beim Eis und Phosphor nicht). Im Momente des Schmelzens findet eine plötzliche Ausdehnung statt; die geschmolzene Flüssigkeit dehnt sich dann wieder nahezu gleichförmig aus.

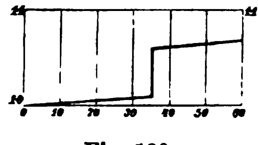


Fig. 130.
Natriumphosphat.

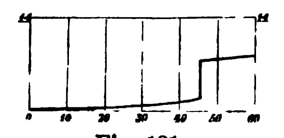


Fig. 131.
Unterschwefligs. Natron.

Die einzelnen Abteilungen dieser Vorgänge können in sehr verschiedenen Verhältnissen stehen. Während beim Phosphor die Zunahme der Ausdehnung vor dem Schmelzen fast unmerklich und die Volumzunahme beim Schmelzen beträchtlich ist, entfällt beim Wachs fast die ganze Volumzunahme auf die Ausdehnung des festen Körpers und beim Schmelzpunkte selbst erfolgt keine

---

[1]) L. A. 93, 129. 1855. [2]) Besondere Versuche hatten gelehrt, dass der aus Glas und Kork zusammengestellte Apparat sich wie ein gläserner ausdehnte.

wesentliche Vergrösserung mehr. Zwischen diesen Grenzfällen liegen die übrigen Fälle.

Der eigentümliche Verlauf, den die Ausdehnung des Stearins zeigt, rührt daher, dass dasselbe in zwei verschiedenen Modifikationen auftritt. Es schmilzt zunächst bei 50°, erstarrt aber alsbald wieder unter Zusammenziehung und hat dann bei 60° seinen zweiten Schmelzpunkt.

Bemerkenswert ist endlich, dass wasserhaltige Salze nicht wie Eis im Momente des Schmelzens eine Kontraktion zeigen, sondern eine mehr oder weniger bedeutende Ausdehnung. Das spricht nicht für die zuweilen geäusserte Meinung, dass in krystallisierten Salzen das Krystallwasser „als Eis“ vorhanden sei.

8. **Verhalten der Metalle.** Nach Kopp ist die Frage über die Volumänderung beim Schmelzen lange nicht wieder aufgenommen worden. Erst aus neuester Zeit haben wir eine Arbeit von Nies und Winkelmann[1]) zu verzeichnen, welche das fragliche Verhältnis speziell bei Metallen zum Gegenstande hat. Die Versuche wurden so angestellt, dass in einem Tiegel, welcher 1 kgr oder mehr des geschmolzenen Metalles enthielt, Stücke des festen Metalles hineingebracht wurden. Dieselben sanken, wenn sie kalt waren, meist unter, kamen jedoch häufig nach einiger Zeit an die Oberfläche zurück und wenn man sie dann mit einem Stabe hinunterdrückte, so tauchten sie alsbald wieder auf. Die Autoren schlossen daraus, dass zwar das kalte Metall schwerer sei, als das geschmolzene, dass aber das nahe bis zum Schmelzpunkte erwärmte ein geringeres spezifisches Gewicht habe. Indem die Autoren dann durch Einschliessen schwererer Metalle in die Gussstücke denselben ein grösseres (mittleres) spezifisches Gewicht gaben, suchten sie den Unterschied zwischen festem und geschmolzenem Metalle festzustellen.

Von den acht untersuchten Metallen zeigten sechs, nämlich Zinn, Zink, Wismuth, Antimon, Eisen und Kupfer die Erscheinung des Aufsteigens in deutlicher Weise, während Blei und Cadmium keine unzweifelhaften Resultate gaben. Die Autoren nehmen indessen auch für diese beiden an, dass sie unmittelbar vor dem Schmelzen leichter sind, als im flüssigen Zustande.

Neuerdings hat nun E. Wiedemann zuerst in einer vorläufigen Notiz,[2]) später ausführlich[3]) gezeigt, dass von den Metallen, welche Nies und Winkelmann untersucht haben, jedenfalls das Zinn sich beim Schmelzen nicht zusammenzieht, sondern ausdehnt. Das Zinn wurde teils in Form von Stangen, teils als Drehspäne in ein Gefäss gebracht, welches

[1]) Wied. 13, 43. 1881. [2]) Wied. 17, 576. 1882. [3]) Wied. 20, 228. 1883.

luftleer gepumpt und dann mit luftfreiem Öl gefüllt wurde. Ein angesetztes, geteiltes Kapillarrohr liess die Volumänderungen beobachten. Da zeigte sich nun im Moment des Schmelzens bei konstant erhaltener Temperatur stets eine beträchtliche Ausdehnung, welche zu 1·76, 1·69 und 2·20 Proz. des Volums bei Zimmertemperatur gefunden wurde.

Der Widerspruch zwischen diesem Resultat und dem von Nies und Winkelmann zeigt, dass hier oder dort eine Fehlerquelle vorliegt. Wiedemann nimmt an, dass bei den Versuchen der Letztgenannten in der Axe des Tiegels ein aufsteigender Strom stattgefunden habe, indem das geschmolzene Metall sich an den relativ kühleren Tiegelwänden abgekühlt habe, dort niedergesunken und in der Axe wieder aufgestiegen sei, wobei das untergetauchte Metallstück mitgenommen wurde. Indessen ist dann nicht abzusehen, warum nicht das Metallstück durch die Strömung an den Rand des Tiegels und dort wieder nach unten geführt wurde, was doch die Autoren niemals beobachtet haben.

Mir scheinen allerdings auch die Versuche mit dem Dilatometer bei weitem die grössere Sicherheit zu bieten, und auch ich glaube, dass aus dem Aufsteigen des festen Metalles kein Schluss auf das spezifische Gewicht desselben zu ziehen ist. Ich vermute, dass die Hebung durch die Oberflächenspannung des flüssigen Metalles bewirkt wird. Beim Schmelzen überziehen sich die Metalle mit einem Oxydhäutchen, welches die Benetzung des eingetauchten Stückes hindert. Durch das letztere wird die Oberfläche vergrössert, indem sie die Form des untergetauchten Teiles annimmt; somit entsteht eine Tension, welche das Stück an die Oberfläche zu heben strebt. Wenn man gesehen hat, mit welcher Hartnäckigkeit eine bestaubte Quecksilberfläche selbst beim Eintauchen amalgamierter Gegenstände immer wieder zum Vorschein kommt, so erscheint diese Erklärung ziemlich plausibel.

In jedem Falle sind durch die Versuche von Wiedemann die Verhältnisse beim Erstarren der Metalle wiederum gänzlich zweifelhaft geworden. Es scheint, dass die alte Methode von Réaumur, aus der Form der Oberfläche des erstarrten Metalls das Zeichen der Volumänderung zu erschliessen, qualitativ sicherere Schlüsse gestattet, als das Schwimmphänomen.

Schliesslich sei hier bemerkt, dass die Volumänderungen beim Schmelzen von Metalllegierungen mehrfach, so von W. Spring[1]) und E. Wiedemann,[2]) untersucht worden sind. Der letztere hat gezeigt, dass die hierbei stattfindenden komplizierten Volumänderungen sich erklären

[1]) A. ch. ph. (5) 7, 178. 1876. [2]) Wied. 3, 237. 1878; ib. 20, 228. 1883.



lassen, wenn man annimmt, es bilde sich eine Verbindung von minimaler Schmelztemperatur, in welcher die überschüssigen Metalle sich je nach der Temperatur mehr oder weniger reichlich auflösen. In ganz analoger Weise fand er,[1]) dass krystallwasserhaltige Salze beim Erwärmen in wasserärmere Hydrate, resp. wasserfreie Salze und eine gesättigte Lösung zerfallen, deren wechselnde Verhältnisse mannigfaltige Erscheinungen hervorrufen. Namentlich die grosse Langsamkeit, mit welcher beim Abkühlen die Umwandlungen verlaufen, ist bemerkenswert und zeigt, dass die früheren Beobachter es selten mit stabilen Zuständen zu thun gehabt haben.

9. **Untersuchungen von O. Pettersson.** Während die vorbesprochenen Arbeiten die Volumänderung beim Schmelzen allgemein, ohne stöchiometrische Gesichtspunkte zum Gegenstande haben, finden sich solche in einer wertvollen Arbeit von O. Pettersson.[2]) Dieselbe hat zunächst methodische Bedeutung. Der Autor weist nach, wie mannigfaltig und beträchtlich die Fehlerquellen bei derartigen Bestimmungen sind; sie werden einerseits durch nicht vollständige Reinheit und Homogenität, andererseits durch absorbierte Gase hervorgebracht, welche beim Erstarren entweichen. Das benutzte Dilatometer zeigt die beistehende Fig. 132, in der die schwarzen Teile Quecksilber sind. Je nach der Grösse der zu messenden Volumänderungen wird entweder das Quecksilber, welches bei b aus- oder eintritt, gewogen, oder man liest die Bewegung des Quecksilbers in der Kapillare r ab, welche an c befestigt werden kann. Die Hähne a und d dienen zum Einfüllen der Flüssigkeit und des Quecksilbers; die Mengen beider werden gewogen.

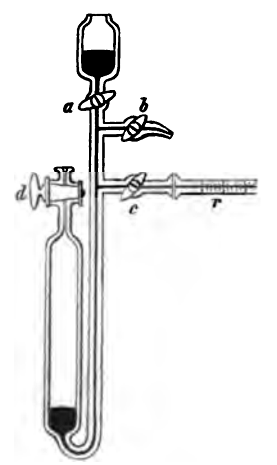


Fig. 132.

In diesem Apparate wurde die Volumänderung beim Erstarren der Ameisen- und Essigsäure bestimmt, die auf das sorgfältigste von Wasser und Luft befreit worden waren und bei 7°45, resp. 16°55 schmolzen. Wie gross hierbei der Fehler nach dem gewöhnlichen Verfahren werden kann, zeigt ein Versuch, bei welchem Essigsäure mit 0·10 Proz. Wasser, welche nicht von Luft befreit war, verwendet wurde. Der Fehler betrug nicht weniger als siebenzig Prozent, um welche die beim Erstarren eintretende Volumverminderung infolge der entwickelten Luftbläschen zu klein gefunden wurde.

[1]) Wied. 17, 561. 1882. [2]) J. pr. Ch. 24, 129 u. 293. 1881.

Das Ergebnis der sehr sorgfältigen endgültigen Bestimmungen ist, dass gleiche Volume der beiden Säuren sich beim Erstarren um gleich viel, nämlich 12·33, resp. 12·58 Proz. des Volumens bei 0° zusammenziehen. Ob dies Resultat sich wird verallgemeinern lassen, ist sehr schwer zu entscheiden, da, wie die vorliegenden Untersuchungen zeigen, die Beschaffung des erforderlichen ganz reinen Materials auf ganz beträchtliche Schwierigkeiten stösst.

Beim Wasser, welches wegen seines eigentümlichen Verhaltens beim Erstarren besonders scharfe Bestimmungen gestattet, zeigen sich die Einflüsse geringster Verunreinigungen ausserordentlich deutlich. Pettersson hat über die Eisbildung aus salzhaltigem Wasser im Interesse einer genaueren Erkenntnis der in den Polarmeeren stattfindenden Vorgänge sehr eingehende Studien [1]) gemacht, aus welchen sich ergiebt, dass alles Eis, welches aus Seewasser entsteht, Salz enthält, und zwar in wechselnden Verhältnissen der Bestandteile, und dass das Verhalten des Eises je nach dem Salzgehalt tiefgehende Veränderungen erleidet. Insbesondere erfährt es schon unterhalb des Nullpunktes bei aufsteigender Temperatur eine Zusammenziehung des Volums, von beginnender Schmelzung herrührend, die um so grösser ist, je mehr der Salzgehalt ansteigt. Statt also den in dem oben mitgeteilten Diagramm (S. 740) gezeichneten scharfen Knick zu haben, zeigt die Volumkurve des Eises an der Stelle eine Abrundung, die schon mehr oder weniger unter Null beginnt.

Pettersson fragte sich, wie weit man die Beimengung verringern müsse, um eine scharfe Wendung der Volumkurve zu erzielen. Gewöhnliches destilliertes Wasser gab noch eine sehr deutliche Krümmung, die bei — 0° 4 oder — 0° 3 begann, und das reinste Wasser, welches er darstellen konnte, gab ein Eis, dessen Schmelzung bei — 0° 03 begann. Es war somit gar nicht ausführbar, die Beimengungen so weit zu verringern, dass sie keinen Einfluss auf den Schmelzprozess ausübten. Es liegt hier ein Mittel von ausserordentlicher Empfindlichkeit vor, um unwägbare Verunreinigungen des Wassers festzustellen.

Was die Erklärung dieses Verhaltens anlangt, so liegt sie in der bereits früher (S. 406) erörterten Erniedrigung des Gefrierpunktes durch aufgelöste Salze. Denkt man sich eine schwache Salzlösung bei konstanter Temperatur erstarrend, so scheidet sich reines Eis aus, und die nachbleibende Flüssigkeit konzentriert sich, bis ihr Gehalt soweit gestiegen ist, dass ihr Erstarrungspunkt mit der konstanten Temperatur zusammenfällt. Was man alsdann beobachtet, ist das Volum des ausgeschiedenen Eises plus

[1]) Vega-Exp. vetensk. Jakttagels. II. Stockholm 1883. (Englisch.)



dem der flüssig gebliebenen Lösung. Erniedrigt man die Temperatur, so geht ein neuer Anteil Wasser in Eis über, und so fort, bis die Salzlösung als Ganzes, als „Kryohydrat" gefriert. Nach Rüdorff erniedrigt ein Proz. Kochsalz die Gefriertemperatur auf — 0° 60. Von einer solchen Lösung wird also z. B. bei — 1° 20 so viel Wasser in Eis übergehen, bis die nachbleibende Flüssigkeit den Gefrierpunkt — 1° 20 hat, d. h. nach dem Blagdenschen Gesetz gerade die Hälfte, und man wird demgemäss bei dieser Temperatur nur die Hälfte der Ausdehnung beobachten, welche das reine Wasser beim Erstarren erfährt, und bei 1° 00 werden etwa $^2/_3$ der Ausdehnung ausbleiben. Ein Milliontel Kochsalz würde einen Gefrierpunkt von — 0° 00006 geben, was gewiss nicht zu merken ist. Denken wir aber 0·999 Teile der Lösung erstarrt, so würde das nachbleibende Tausendstel derselben bei — 0° 06 noch flüssig sein, und es würde ein Tausendstel der Ausdehnung fehlen, bei — 0° 03 betrüge der Unterschied das Doppelte, bei 0° 01 das Sechsfache, und das sind Grössen, die man nicht mehr übersehen kann.

Ich will diese Schätzungen in allgemeine Ausdrücke übertragen. Ist die Menge des Wassers $= 1$, die des Salzes $= s$, so wird bei irgend einer Temperatur $-t$ unter 0°, die nicht unter dem Gefrierpunkt des Kryohydrates liegt, statt der Ausdehnung d durch Erstarrung der gesamten Wassermenge[1]) nur ein Bruchteil derselben beobachtet werden. Nennen wir x die nicht erstarrte Wassermenge, so ist die Ausdehnung $(1-x)d$, wobei wir die sehr geringe Volumänderung durch die Konzentrierung der nachbleibenden Lösung ausser acht lassen. Um x zu bestimmen, benutzen wir das Gesetz von Blagden, dass die Gefriertemperatur proportional dem Salzgehalt fällt. Bezeichnet a die Gefriertemperatur einer Lösung, welche ein Prozent Salz enthält, so haben wir $-t = a\frac{100\,s}{x}$ und $x = \frac{100\,a\,s}{-t}$.
Berechnen wir nach dieser Formel das obige Beispiel, wo $s = 0{\cdot}000\,001$ und $a = 0{\cdot}60$ ist, so ist für

$$\begin{aligned} t &= -0{\cdot}10 & x &= 0{\cdot}0006 \\ &= -0{\cdot}05 & &= 0{\cdot}0012 \\ &= -0{\cdot}01 & &= 0{\cdot}0060 \end{aligned}$$

Dem Werte von x entspricht das Zurückbleiben der Ausdehnung gegen reines Wasser.

Aus der Form der Gleichung geht hervor, dass die Beziehung zwischen t und x, also auch zwischen Temperatur und Volum durch eine Hyperbel dargestellt wird, welche die scharfe Ecke der Volumkurve ab-

[1]) Dieselbe beträgt, wie bekannt, etwa ein Zehntel des Volumens.

rundet. Der Habitus der von Pettersson aus den Beobachtungen konstruierten Kurven entspricht diesem Ergebnis.

10. Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt. Im Januar 1849 legte James Thomson der Kgl. Gesellschaft in Edinburgh eine Abhandlung vor, in welcher er, gestützt auf ein Theorem von Carnot, voraussagte, dass durch den Druck der Gefrierpunkt des Wassers erniedrigt wird, und zwar um 0°0075 [1]) für jede Atmosphäre. William Thomson [2]) führte den Versuch mit Hülfe eines Äther-Thermometers, welches etwa $\frac{1}{140}$ Grad angab, in einem Örstedschen Kompressionsapparat aus und erhielt für 8·1 Atm. eine Temperaturerniedrigung von 0°059 statt 0°061, für 16,8 Atm. 0°129 statt 0°126, also eine sehr genügende Übereinstimmung. Die gleichzeitige Bemerkung, dass bei Substanzen, die sich beim Schmelzen ausdehnen, durch Drucksteigerung der Schmelzpunkt höher werden müsse, wurde gleichfalls 1850 bestätigt. Auf ganz anderem Wege war R. Bunsen zu der Frage gelangt, ob der Druck auf die Erstarrungstemperatur von Einfluss sei; es waren Überlegungen geologischer Art, welche ihn dazu brachten.

Bunsen führte seine Versuche folgendermassen aus. Ein sehr dickwandiges Glasrohr von strohhalmsdickem Lumen wurde an einem Ende zu einer langen, am anderen zu einer kurzen, etwas weiteren Kapillare ausgezogen, die parallel dem Hauptrohr zurückgebogen wurde. Der Apparat erhielt nun eine Füllung von Quecksilber; die längere Kapillare enthielt Luft, die kürzere wurde mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt und beide mit dem Lötrohr verschlossen. Indem die Vorrichtung mit der Substanzröhre voran in Wasser getaucht wurde, welches mehr oder weniger über den Schmelzpunkt der Substanz erwärmt war, konnte man den Druck im Inneren dadurch steigern, dass man einen kleineren oder grösseren Teil der Quecksilberfüllung durch Untertauchen erwärmte; die Grösse desselben wurde an der oberen Kapillare, die ein Luftmanometer darstellte, abgelesen. Bunsen fand folgende Werte:

Walrat	Druck	1	29	96	141	156
	Schmelzpunkt	47°7	48°3	49°7	50°5	50°9
Paraffin	Druck	1	85	100		
	Schmelzpunkt	46°3	48°9	49°9		

Was nun die Theorie dieser Erscheinung betrifft, so kann sie hier nicht vollständig gegeben werden, weil sie die Kenntnis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie voraussetzt; in ihren Grundzügen lässt sich indessen die angewandte Schlussweise darstellen. Das Massgebende ist, wie schon erwähnt, die Frage, ob und in welcher Weise beim Schmelzen sich das Volum des Stoffes ändert.

---

1) genauer 0°00733. 2) Pogg. 81, 163. 1850 aus Phil. Mag. 37, 123. 1850.

Die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie führt nämlich zu folgender Gleichung:[1])

$$r = \frac{T(\sigma - \tau)}{E} \cdot \frac{dp}{dT}$$

wo r die beim Schmelzen verbrauchte Wärme, σ das spezifische Volum des Wassers, τ das des Eises ist. T bedeutet die absolute Temperatur, und E das mechanische Wärmeäquivalent, 42380 g cm. Lösen wir die Gleichung nach $\frac{dT}{dp}$ auf, so haben wir $\frac{dT}{dp} = \frac{T(\sigma - \tau)}{Er}$ und setzen wir die Zahlenwerte ein, so kommt $T = 273$, da die Schmelztemperatur des Eises 0° C ist, $\sigma = 1$, $\tau = 1{\cdot}087$, $E = 42380$, $r = 79$ und es ergiebt sich, wenn man durch Multiplikation mit 1033·3 die mechanische Druckeinheit auf Atmosphären umrechnet (S. 210)

$$\frac{dT}{dp} = -0{\cdot}00733.$$

Hieraus berechnet sich für die oben mitgeteilten Versuche von W. Thomson die Temperaturerniedrigung für 8·1 und 16·8 Atm. zu 0°059 und 0°123, während Thomson 0°059 und 0°129 fand.

11. **Schmelzpunkte von Gemengen.** Bei Plinius findet sich die Angabe, dass man Zinn oder Blei mit einem Gemenge beider löten könne, dass also der Schmelzpunkt dieses Gemenges niedriger liegt, als der der Bestandteile. Über die Erkenntnis, dass diese Thatsache eine grosse Allgemeinheit besitzt, dass also überhaupt Gemenge ähnlicher Stoffe Schmelzpunkte zeigen, welche unterhalb derer liegen, welche sich nach den Schmelzpunkten der Bestandteile erwarten liessen, ist auch die heutige Forschung nicht wesentlich hinausgekommen.

Beispiele für solche auffallende Erniedrigungen sind zahlreich vorhanden. Die bekannten Metalllegierungen von Rose, Wood, Lipowitz und anderen zeigen Schmelzpunkte unter 100°, während ihre Bestandteile erst bei weit höheren Temperaturen schmelzen. Ein Gemenge von A Teilen Kali- auf 100 Natronsalpeter schmilzt nach Schaffgotsch[2]) bei folgenden Temperaturen t:

A	10	20	30	40	50	54·3	60	70	80	90
t	298	281	262	244	229	226	230	250	280	311

Der Schmelzpunkt der reinen Salze ist 338° und 313°. Sehr ausführliche Versuche hat über denselben Gegenstand W. Heintz[3]) in Anlass eines praktischen Falles mit den fetten Säuren angestellt, die ich in gra-

[1]) Clausius, Mech. Wärmetheorie I, 172. Braunschweig 1876; aus Pogg. 81, 168. 1850. [2]) Pogg. 102, 293. 1857. [3]) Pogg. 92, 588. 1854.

phischer Darstellung folgen lasse (Fig. 133 u. 134). In den Kurven ist immer Stearinsäure mit I, Palmitinsäure mit II, Myristinsäure mit III und Laurostearinsäure mit IV bezeichnet; die Schmelzpunkte sind 69° 2, 62° 0, 53° 8 und 43° 6. Als Abscissen sind die Prozente der zweitgenannten Säure im Gemenge, als Ordinaten Schmelztemperaturen eingetragen.

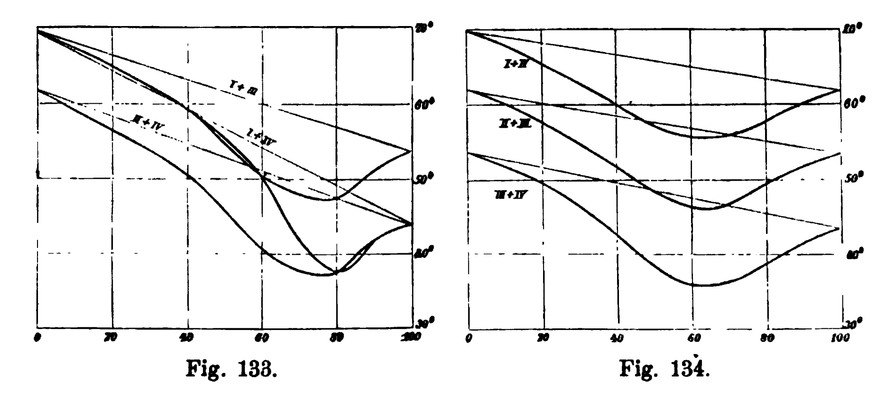


Fig. 133. Fig. 134.

Die Kurven verlaufen vollkommen analog bei analogen Gemengen. Stets sind die beobachteten Schmelztemperaturen niedriger, als die durch die Verbindungsgerade der Endpunkte gegebenen mittleren, und stets treten Minima auf. Dieselben liegen näher zur leichter schmelzbaren Säure, und zwar um so mehr, je grösser der Unterschied der Schmelzpunkte ist.

Beim Vergleiche der beiden Tafeln findet man ferner, dass die Kurven I + II, I + III und I + IV und ebenso II + III und II + IV in ihren ersten Teilen ausserordentlich nahe zusammenfallen. Ich setze zur Verdeutlichung die Zahlenwerte her:

Proz.	I + IV .	I + III	I + IV	II + III	II + IV	III + IV
0	69° 2	69° 2	69° 2	62° 0	62° 0	53° 8
10	67° 2	67° 1	67° 0	60° 1	59° 8	51° 8
20	65° 3	65° 0	64° 7	58° 0	57° 4	49° 6
30	62°.9	62° 8	62° 0	54° 9	54° 4	46° 7
40	60° 3	59° 8	59° 0	51° 5	51° 2	43° 0
50	56° 6	54° 5	55° 8	47° 8	47° 0	37° 4
60	56° 3	50° 4	50° 8	47° 0	40° 1	36° 7
70	55° 1	48° 2	43° 3	46° 2	38° 3	35° 1
80	57° 5	47° 8	38° 5	49° 5	37° 1	38° 5
90	60° 1	51° 7	41° 5	51° 8	41° 5	41° 3
100	62° 0	53° 8	43° 6	53° 8	43° 6	43° 6

Es ist also bis 40 Proz. fast gleichgültig, welche niedriger schmelzende Säure man der höher schmelzenden zusetzt, die Erniedrigung ihres

Schmelzpunktes ist fast dieselbe. Ebenso kann einer niedriger schmelzenden Säure bis 10 oder 15 Proz. irgend einer höher schmelzenden zugesetzt werden, ohne dass ein merklicher Unterschied auftritt. Ja selbst wenn man die Reihen vergleicht, welche aus einer Säure von mittlerem Schmelzpunkte durch Zusatz einer höheren und einer niederen entstehen, so findet man bis 15 oder 20 Proz. Übereinstimmung, wie bei II + I, II + III u. II = IV und namentlich IV + I, IV + II und IV + III deutlich wird.

Wenn wir uns nach Analogien für diese Erscheinungen umsehen, so treten uns die Vorgänge beim Erstarren der Lösungen (S. 415) als gleichwertig entgegen. Denn es berührt offenbar das Wesen der Sache nicht, ob das Lösungsmittel bei 0° oder bei 70° schmilzt. Für die Beschaffenheit der Ausscheidungen beim teilweisen Erstarren gelten voraussichtlich genau dieselben Regeln, wie sie für das Erstarren wässeriger Salzlösungen gefunden worden sind: es scheidet sich zunächst der im Überschusse vorhandene Körper, das „Lösungsmittel" aus, und nachdem ein bestimmter Zustand erreicht ist, ein konstantes Gemenge beider Substanzen, dem Kryohydrat entsprechend.

Von grösserem Interesse noch ist die Anwendung des von Raoult gefundenen Gesetzes (S. 416) auf derartige Gemenge. Zwischen 10 und 20 Proz. scheint auch hier die Erniedrigung des Erstarrungspunktes dem Zusatze proportional zu sein, wie ein Blick auf die Kurven lehrt; sie beträgt für 10 Proz. im Mittel 2°1. Berechnet man, wie Raoult, die Erniedrigung für den Fall, dass auf 100 Molekeln des Lösungsmittels eine Molekel des Gelösten kommt, so erhält man Werte, die um — 0°2 schwanken, eine dreimal kleinere Zahl, als sie Raoult bei seinen Versuchen gefunden hatte. Eine Ausdehnung der Versuche Raoults auf höher schmelzende Lösungsmittel wäre von nicht geringer Bedeutung.

Von diesem Standpunkte aus lässt sich die von Heintz bei derselben Gelegenheit beobachtete Thatsache, dass der Zusatz einer dritten Säure den Schmelzpunkt noch weiter herabdrückt, gleichfalls verstehen; die letztere verhält sich zum vorhandenen Gemisch wie ein neuer löslicher Körper zum Lösungsmittel und drückt dessen Erstarrungstemperatur auch ihrerseits herab.

Im Laboratorium wird der Einfluss von Beimengungen auf den Schmelzpunkt schon lange zur Erkennung der Reinheit der untersuchten Stoffe mit Erfolg benutzt.

Schmelzpunktsregelmässigkeiten. Trotz der zahllosen Bestimmungen von Schmelzpunkten namentlich organischer Verbindungen haben sich allgemeine Gesetze mit Sicherheit nicht feststellen lassen. Nur einige

Regelmässigkeiten, die sich auf bestimmte Körperklassen beziehen, sind erkannt worden.

So hebt Th. Petersen[1]) hervor, dass von den korrespondierenden Substitutionsprodukten die Chlorverbindungen leichter schmelzen, als die Bromverbindungen, und diese wieder leichter, als die Nitroverbindungen. Von allgemeinerer Geltung ist der von A. Baeyer[2]) bemerkte Unterschied der paaren und unpaaren Reihen. Verfolgt man z. B. die Schmelzpunkte der Glieder der Bernsteinsäurereihe, so steigt derselbe, wenn man von einem Gliede mit einer unpaaren Zahl von Kohlenstoffatomen zum nächsten geht, und fällt zwischen einem paarzahligen Gliede und dem nächst höheren.

Bernsteinsäure	180°
Brenzweinsäure	97°
Adipinsäure	148°
α Pimelinsäure	103°
Korksäure	140°
Azelainsäure	106°
Sebacinsäure	127°
Brassylsäure	108°

Ähnlich verhalten sich die einbasischen Fettsäuren.

Ähnliche Verhältnisse zeigen sich, wenn auch in viel verwickelterer Weise, bei den Substitutionsprodukten, wo bei successivem Eintreten substituierender Atome der Schmelzpunkt abwechselnd steigt und fällt, wie z. B. Jungfleisch an den Chlorbenzolen beobachtet hat. Doch tritt hier ein starker Einfluss der Konstitution hinzu. Von den Bisubstitutionsprodukten des Benzols ist z. B. ziemlich regelmässig die Paraverbindung viel schwerer schmelzbar, als die isomere Ortho- oder Metaverbindung. Einige andere Regelmässigkeiten[3]) beschränken sich auf so enge Gebiete, dass ihnen eine allgemeinere Bedeutung nicht zukommt.

Über die Beziehung der Schmelzpunkte zu anderen Eigenschaften ist viel spekuliert worden. Von Carnelley[4]) ist für die Elemente der Satz aufgestellt worden, dass je grösser der Ausdehnungskoeffizient durch die Wärme ist, um so niedriger der Schmelzpunkt liegt. Die Regel bestätigt sich in zahlreichen Fällen, doch bilden Arsen, Antimon, Wismuth, Tellur und Zinn Ausnahmen. Weitere Beziehungen von Wiebe und anderen übergehe ich. Allgemein lässt sich nur etwa sagen, dass die Schmelzpunkte der Elemente und der gleichnamigen Verbindungen periodische Funktionen der Atomgewichte sind, wie dies weiter unten bei der Besprechung des periodischen Gesetzes hervorgehoben werden soll.

[1]) Berl. Ber. 7, 59. 1874. [2]) B. B. 10, 1286. 1877. [3]) B. B. 12, 486 und 582. 1879. [4]) B. B. 12, 439. 1879.

Siebentes Kapitel. Spezifische Wärme.

1. **Älteste Forschungen.** Versuche über die Mischtemperaturen, welche beim Vermengen von Körpern mit verschiedenen Anfangstemperaturen entstehen, scheinen zuerst auf Boerhaves [1]) Veranlassung von Fahrenheit angestellt worden zu sein. Der falsche Ausdruck, den ersterer für die Berechnung derselben gab, wurde von Richmann um die Mitte des vorigen Jahrhunderts durch einen neuen ersetzt, welcher richtig ist, vorausgesetzt, dass die gemengten Stoffe von derselben Natur sind; nach demselben ist die resultierende Temperatur des Gemenges $T = \frac{t_1 m_1 + t_2 m_2}{m_1 + m_2}$, wo t_1 und t_2 die Temperaturen, m_1 und m_2 die Mengen der beiden Anteile bedeuten. Black in Edinburgh und Irvine in Glasgow stellten fest (um 1763), dass diese Regel nicht stimmt, wenn man verschiedene Substanzen nimmt; so gab ein Pfund Wasser von 0° und ein Pfund Thran von 60° ein Gemenge, dessen Temperatur nicht 30° war, sondern 20°.

Diese Eigenschaft der Körper, welche in dem verschiedenen Verhalten bei der Erwärmung und Abkühlung ihren Ausdruck fand, wurde von Wilcke, einem schwedischen Physiker mit dem Namen der spezifischen Wärme bezeichnet und nach der Methode der Mengung, welche zu ihrer Entdeckung geführt hatte, an verschiedenen Substanzen geprüft. Ähnliche Versuche wurden später von Crawford ausgeführt; er gab der fraglichen Eigenschaft den Namen der Wärmekapazität. Die erste Tabelle der Wärmekapazitäten wurde von Kirwan entworfen und in Magellans Essay sur la nouvelle théorie du feu élémentaire et de la chaleur des corps, Lond. 1780 publiziert; weitere Tabellen gaben Bergmann, [2]) Gadolin und Lavoisier und Laplace.

2. **Das Gesetz von Dulong und Petit.** Indessen blieben diese Bestimmungen vereinzelte Daten, welche keinen Zusammenhang mit den übrigen Eigenschaften der Körper hatten, und erst Dulong und Petit gelangten 1818 [3]) zu einer derartigen Beziehung von merkwürdiger Einfachheit, die sie selbst in den Ausdruck zusammenfassten: Die Atome aller einfachen Körper haben genau dieselbe Wärmekapazität. Sie fanden diese Thatsache bei Gelegenheit einer ausgedehnten Untersuchung über die Gesetze der Wärme, die von der französischen Akademie mit dem ersten Preise ausgezeichnet wurde; folgende Tabelle giebt die von ihnen erhaltenen Werte wieder:

---

[1]) Elem. chym. I, 2. [2]) Opusc. III, 434.
[3]) Ann. ch. ph. 10, 395. 1819.

	Spez. Wärme	Atomgewicht	Produkt[1] 0 = 1	0 = 16
Wismuth	0·0288	13·30	0·3830	6·04
Blei	0·0293	12·95	0·3794	6·06
Gold	0·0298	12·43	0·3704	5·86
Platin	0·0314	11·16	0·3740	6·12
Zinn	0·0514	7·35	0·3779	6·06
Silber	0·0557	6·75	0·3759	6·01
Zink	0·0927	4·03	0·3736	5·95
Tellur	0·0912	4·03	0·3675	11·76
Kupfer	0·0949	3·957	0·3755	6·01
Nickel	0·1031	3·69	0·3819	6·08
Eisen	0·1100	3·392	0·3731	6·16
Kobalt	0·1498	2·46	0·3685	8·86
Schwefel	0·1880	2·011	0·3780	6·02

In der letzten Spalte habe ich die Produkte mit den jetzt gültigen Atomgewichten angegeben; wie man sieht, zeigen Tellur und Kobalt sehr beträchtliche Abweichungen, welche indessen in Versuchsfehlern ihren Grund haben. Die wahren spezifischen Wärmen sind 0·0474 und 0·0089 und die entsprechenden Produkte 6·11 und 6·43.

Die Wichtigkeit dieser Entdeckung wurde sofort anerkannt. Zwar erhoben sich Bedenken gegen die von Dulong und Petit vorgeschlagenen Änderungen einiger Atomgewichte zu Gunsten ihres Gesetzes, nach welchen Wismuth auf $^2/_3$, Silber auf $^1/_2$, dagegen Kobalt auf das $1^1/_2$ fache, Platin auf das 2fache der damals gebräuchlichen Werte gesetzt werden sollten, wodurch unter anderem die Analogie zwischen Kobalt und Nickel aufgehoben wurde, doch erwartete man allgemein von einer Fortsetzung dieser Arbeit eine genügende Aufklärung der Anomalien. Leider starb Petit unmittelbar nach Vollendung der Arbeit und Dulong hat sie nicht wieder aufgenommen, namentlich nicht, wie die Absicht war, sie auf zusammengesetzte Stoffe ausgedehnt.

3. **Das Gesetz von Neumann.** Erst 1831 wurde dieser Schritt durch F. Neumann in Königsberg gethan. In einer Abhandlung,[2]) welche übrigens hauptsächlich Untersuchungen über die Bestimmungsmethoden für spezifische Wärme enthält, erweitert er das von Dulong und Petit gefundene Gesetz in folgender Weise: „Es verhalten sich bei chemisch ähnlich zusammengesetzten Stoffen die spezifischen Wärmen umgekehrt wie die stöchiometrischen Quantitäten, oder, was dasselbe ist, die stöchiometrischen Quantitäten bei chemisch ähn-

[1]) Diesem Produkte soll künftig der Name Atom- resp. Molekularwärme gegeben werden. [2]) Pogg. 23, 1. 1831.

lich zusammengesetzten Stoffen besitzen gleiche spezifische Wärme-Quantität.

Folgende Tabellen bestätigen den Satz.

	Stöch. Quant. (O = 1)	Spez. Wärme	Produkt	Spez. Wärme berechnet
Kalkspat	6·32	0·2044	1·292	0·2057
Dolomit	5·88	0·2161	1·271	0·2211
Magnesit	5·75	0·2270	1·305	0·2261
Spateisenstein	7·15	0·1819	1·300	0·1819
Galmei	7·79	0·1712	1·335	1·1669
			1·300	
Schwerspat	14·58	0·1068	1·557	0·1061
Anhydrit	8·57	0·1854	1·589	0·1804
Cölestin	11·48	0·130	1·492	0·1346
			1·546	
Magnesia	2·58	0·276	0·712	0·270
Quecksilberoxyd	13·66	0·049	0·671	0·051
Zinkoxyd	5·03	0·132	0·664	0·138
Kupferoxyd	4·957	0·137	0·680	0·140
Kalk	3·56	0·271	0·772	0·196
			0·697	

Die Angabe für Kalk rührt von Lavoisier und Laplace her.

	Stöch. Quant. (O = 1)	Spez. Wärme	Produkt	Spez. Wärme berechnet
Zinnober	14·66	0·052	0·762	0·052
Realgar	6·71	0·130	0·872	0·113
Bleiglanz	14·95	0·053	0·791	0·051
Zinkblende	6·04	0·112	0·604	0·125
			0·757	
Eisenoxyd	9·78	0·164	1·604	0·182
Mennige	28·89	0·0616	1·779	0·0615
Chromoxyd	10·03	0·196	1·963	0·177
			1·782	

Die Zahlen der einzelnen Tabellen stimmen genügend überein, wenn man bedenkt, dass nicht chemisch reine Stoffe, sondern Mineralien, die fast nie vollkommen rein sind, der Untersuchung unterworfen wurden.

Ein anderes Ergebnis von theoretischer Bedeutung wird ausserdem von Neumann hervorgehoben. Unter den untersuchten Mineralien befanden sich einige von gleicher Zusammensetzung und verschiedener Krystallform, wie Kalkspat und Aragonit, Schwefelkies und Speerkies; da ihre spezifischen Wärmen übereinstimmend ausfielen, so lässt sich behaupten, „dass das Gesetz an die chemische Masse gebunden“ ist, und nicht durch die Krystallform bedingt wird.

Auch das Gesetz von Neumann erfuhr keinen wesentlichen Widerspruch.

Nach Feststellung der erwähnten Gesetzmässigkeiten war die nächste Frage die nach der Beziehung zwischen der spezifischen Wärme der Elemente und der ihrer Verbindungen. Schon 1833 teilte Avogadro[1]) auf Grundlage einer Anzahl nicht sehr genauer Bestimmungen als Gesetz mit, dass die Wärmekapazität der zusammengesetzten Atome proportional der Quadratwurzel aus der Zahl der Elementaratome sei. Eben so wenig wie diese Ansicht bewährte sich eine andere von Hermann[2]) ausgesprochene, dass die spezifische Wärme der Elemente in ihren Verbindungen je nach der Bindungsweise den gleichen oder einen in rationalem Verhältnis kleineren Wert haben kann, wie im freien Zustande; derselbe Gedanke kehrt später bei Schröder[3]) wieder.

4. **Untersuchungen von Regnault.** Regnault, welcher von 1840 ab eine Reihe massgebender Bestimmungen von spezifischen Wärmen einfacher und zusammengesetzter Stoffe veröffentlichte, trat dieser Frage nicht in allgemeiner Weise näher, obwohl er gelegentlich die Absicht, es zu thun, andeutete. Dagegen förderte er durch seine lange fortgesetzten Arbeiten ein reichliches empirisches Material zu Tage, welches von ihm nach anderer Richtung theoretisch verwertet wurde.

Ich kann hier auf die von Regnault fast neu geschaffene Technik der Versuche nicht näher eingehen und begnüge mich mit der Angabe, dass sie nach der Mischungsmethode unter Benutzung ziemlich grosser Substanzmengen ausgeführt wurden. Die numerischen Ergebnisse seiner Versuche werden später in den allgemeinen Tabellen ihren Platz finden; hier sollen nur die allgemeinen Resultate erwähnt werden.

Zunächst[4]) prüfte Regnault das Dulong-Petitsche Gesetz an zahlreichen elementaren Stoffen, welche jene Forscher nicht untersucht hatten. Er fand es im allgemeinen bestätigt, bemerkte aber mit Sicherheit, dass das Produkt von spezifischer Wärme und Atomgewicht nicht ganz konstant war, sondern zwischen 6·0 und 6·7 schwankte, also um Grössen, die weit ausserhalb der möglichen Fehlergrenzen lagen. Die Möglichkeit, ob das fragliche Gesetz dennoch richtig sein könne, wird erwogen. Da die spezifische Wärme von der Temperatur abhängig ist, wie schon Dulong und Petit fanden, und ausserdem von dem Zustand des Körpers

---

[1]) Ann. ch. ph. (2) 55, 80. 1833.

[2]) Nouv. Mém. de la Soc. des Nat. de Moscou 3, 137. 1834.

[3]) Pogg. 50, 553. 1840; 52, 269. 1841.

[4]) A. ch. ph. 73, 5. 1840.

selbst beeinflusst wird,[1]) so müsste man, um das Gesetz in voller Strenge zu prüfen, erst die vergleichbaren Temperaturen und die vergleichbaren Zustände kennen.

Einige spätere Untersuchungen[2]) über die spezifischen Wärmen von gehärtetem und angelassenem Stahl, von Glockenmetall in hartem und weichem Zustande, von gehärtetem und gewöhnlichem Glase und von Schwefel verschiedener Art zeigten indessen, dass die spezifische Wärme unter diesen Umständen nur sehr wenig verschieden ist; die Zahlen stimmten innerhalb der Versuchsfehler fast überein.

In der Folge kam Regnault mehrmals auf die Frage zurück, ob die spezifischen Wärmen isomerer oder sonst verschiedener Modifikationen desselben Stoffes verschieden seien; er beantwortete sie verneinend, so für glasartiges und metallisches Selen[3]) wie für krystallisiertes und geschmolzenes Silicium.[4]) Jedenfalls blieben in allen Fällen die Verschiedenheiten ganz innerhalb der Versuchsfehler. Zur Erklärung der Abweichungen von der vollständigen Gleichheit der Atomwärmen bliebe demnach nur der Einfluss der Temperatur übrig, wenn man die Hypothese der Gleichheit überhaupt festhalten will.

Im allgemeinen stimmten die nach Dulong-Petits Gesetz gewählten Atomgewichte mit den von Berzelius gegebenen überein, nur Silber, Kohlenstoff, Uran und Wismuth machten Ausnahmen. Ersteres musste ein halb so grosses Atomgewicht bekommen, wofür Regnault die Isomorphie von Silberglanz Ag_2S mit Kupfersulfür Cu_2S anführte. Dem Kohlenstoff dagegen erteilte Regnault das doppelte Atomgewicht, so dass die Formel des Kohlenoxydes CO_2 und die der Kohlensäure CO_4 wurde. Die erste Änderung wurde in der Folge angenommen, die zweite aber konnte nicht zugelassen werden. Was das Uran betrifft, so war damals noch nicht bekannt, dass das sogenannte metallische Uran sauerstoffhaltig war. Die für Wismuth vorgeschlagene Änderung wurde gleichfalls später angenommen.

Als Regnault später[5]) verschiedene Arten Kohlenstoff, Holz- und Tierkohle, Kokes, natürlichen und Hochofengraphit, Retortenkohle und Diamant untersuchte, entdeckte er sehr erhebliche Unterschiede der spezifischen Wärme, die von 0·241 bis 0·147 gingen. Die frühere Meinung, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffes zu verdoppeln sei, konnte demgemäss nicht aufrecht erhalten werden, und eine Ausnahme vom Dulong-Petitschen Gesetz lag unzweifelhaft vor.

---

[1]) Regnault fand für gegossenes Kupfer 0·0948, für dasselbe nach starkem Schmieden 0·0935 und nach dem Anlassen wieder 0·0949.

[2]) A. ch. ph. (3) 9, 322. 1843. [3]) A. ch. ph. (3) 46, 287. 1856.

[4]) A. ch. ph. (3), 63, 24. 1861. [5]) A. ch. ph. (3) 1, 202. 1841.



Bei der Fortsetzung seiner Arbeiten fand Regnault,[1]) dass das Kalium sich in bezug auf die spezifische Wärme dem Silber an die Seite stellte. Auch das Natrium,[2]) Lithium[3]) und Thallium[4]) gesellte sich zu den Metallen, für welche das Atomgewicht gegen das frühere auf die Hälfte reduziert werden musste, damit es dem Dulong-Petitschen Gesetz entsprach. Die Isomorphie der Sulfate von Silber und Natrium, sowie die allgemeine chemische Ähnlichkeit der drei Alkalimetalle sprachen sehr für diese Abänderung, die später allgemein angenommen wurde.

Dagegen fanden sich im Silicium und Bor[3]) zwei Elemente, die, ähnlich dem Kohlenstoff, sich dem Dulong-Petitschen Gesetze nicht unterwarfen. Ihre spezifische Wärme war gleichfalls beträchtlich zu klein, um das konstante Produkt zu geben. Es mussten somit mehrere unzweifelhafte Ausnahmen von dem fraglichen Gesetz zugegeben werden, eine Thatsache, welche auch die Annahme der oben als berechtigt mitgeteilten Änderungen verzögert hat.

Über die spezifische Wärme zusammengesetzter Stoffe stellte Regnault zunächst fest,[5]) dass diejenigen Legierungen, welche bei 100° (der Temperatur, bis zu welcher sie bei den Versuchen erwärmt wurden) noch weit von ihrem Schmelzpunkte entfernt waren, sehr genau diejenige spezifische Wärme hatten, die aus denen ihrer Bestandteile unter Annahme eines proportionalen Einflusses berechnet werden kann. Einfacher gesagt: die Wärmekapazität (vgl. S. 206) einer Legierung ist gleich der Summe der Wärmekapazitäten ihrer Bestandteile. Für Legierungen, welche in der Nähe von 100° schmelzen, gilt der Satz nicht, weil bei solchen die beginnende Erweichung besondere Wärmewirkungen hervorbringt.

Was die chemischen Verbindungen anlangt, so untersuchte Regnault[6]) eine grosse Zahl von Oxyden, Sulfiden, Chloriden, Bromiden, Jodiden und zusammengesetzten Salzen. Durch diese Bestimmungen wurde eine sehr umfassende Bestätigung des Neumannschen Gesetzes gewonnen, so dass Regnault ganz allgemein aussprach: In allen Verbindungen von gleicher atomistischer Zusammensetzung und ähnlicher chemischer Konstitution verhalten sich die spezifischen Wärmen umgekehrt wie die Atomgewichte.

Es muss gleich hinzugefügt werden, dass der Satz eben so wenig in aller Strenge gilt, wie der von Dulong und Petit. Es machen sich in der That Abweichungen geltend von ähnlicher Beschaffenheit und ähnlichem

---

[1]) A. ch. ph. (3) 26, 261. 1849. [2]) A. ch. ph. (3) 46, 268. 1856.
[3]) A. ch. ph. (3) 63, 5. 1861. [4]) C. r. 55, 887. 1862. [5]) A. ch. ph. (3) 1, 129. 1841. [6]) ib.



Betrage, wie bei diesem Gesetze. Doch zeigen namentlich chemisch nahestehende Verbindungen meist auch nahestehende Werte. Die Beispiele hierfür sind gleichfalls weiter unten nachzusehen.

5. **Das Gesetz von Woestyn.** Experimentelle Untersuchungen von einem solchen Umfange, wie die erwähnten von Regnault haben immer eine Anzahl Abhandlungen im Gefolge, welche sich mit der Ausnutzung der gegebenen Daten in theoretischer Beziehung befassen. Schon Schröder (vgl. oben S. 755) stützt sich mit seinen Anschauungen auf Regnaults Zahlen, ebenso später Gmelin[1]) mit übereinstimmenden Resultaten. Alle diese Autoren nahmen an, dass je nach dem Zustande den Elementen in ihren Verbindungen verschiedene spezifische Wärmen zukommen. Abweichend von ihnen betrachtet Woestyn[2]) die Wärmekapazität der Verbindungen pure als Summe der Wärmekapazitäten ihrer Bestandteile und giebt zur Berechnung der ersteren die Formel:

$$AC = n_1 a_1 c_1 + n_2 a_2 c_2 + n_3 a_3 c_3 + \cdots$$

wo A, C das Atomgewicht und die spezifische Wärme der Verbindung, $a_1 \cdots c_1 \cdots$ die entsprechenden Werte der Elemente und $n_1 n_2 \cdots$ die Zahl der Atome der einzelnen Elemente in der Verbindung bedeuten. Woestyn macht auf Grundlage dieser Anschauung speziell darauf aufmerksam, dass einzelne Elemente, welche Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetze zeigen, diese Abweichungen auch in ihre Verbindungen übertragen.

6. **Untersuchungen von H. Kopp.** Vereinzelte Bestimmungen spezifischer Wärmen sowie theoretische Äusserungen, die keinen wesentlichen Fortschritt mit sich brachten, mögen hier übergangen werden; die nächstfolgende Arbeit, welche sowohl in experimenteller wie theoretischer Beziehung eine Förderung von Belang gewährte, ist die von Kopp[3]) 1864 veröffentlichte. In derselben wird die Summe der bis dahin vorhandenen wie sehr zahlreicher neuer Bestimmungen gezogen. Da bis zur Gegenwart die Frage nicht mehr in so allgemeiner Weise besprochen worden ist und auch die von Kopp festgehaltenen Gesichtspunkte inzwischen fast keine wesentlichen Änderungen erfahren haben, obwohl eine Anzahl von neuen Bestimmungen hinzugekommen sind, so repräsentiert jene Arbeit, trotzdem sie vor 20 Jahren abgeschlossen wurde, in vielen Teilen auch heute noch den Zustand unseres Wissens in bezug auf die stöchiometrischen Gesetze der spezifischen Wärme.

Auch hier muss ich mich in bezug auf die Technik der Versuche kurz fassen. Kopp benutzte die Mischungsmethode, brachte aber seine

---

[1]) Handb. 4. Aufl. I, 222. 1843. [2]) A. ch. ph. (3) 23, 295. 1848.
[3]) Lieb. Ann. Suppl. 3, 1 u. 289. 1864.



Stoffe nicht direkt in das Kalorimeterwasser, sondern in ein Gläschen, welches gleichzeitig Steinkohlennaphta (Xylol und dergl.) enthielt. Auf diese Weise konnte er wasserlösliche Salze untersuchen, und gleichzeitig vermittelte die Flüssigkeit, welche die Stückchen des festen Körpers umspülte, einen schnellen Temperaturaustausch. Kopp ordnete seine Versuche nicht mit Rücksicht auf die letzte Genauigkeit, sondern auf die Möglichkeit an, mit einfachen Mitteln, ohne Assistenz und mit geringen Materialmengen arbeiten zu können. Die Erwärmung (gewöhnlich auf etwa 50°) geschah in einem Quecksilberbade, das Kalorimeter fasste nicht mehr als 25 bis 26 g Wasser, Korrektionen für den Wärmeaustausch während der Beobachtung wurden nicht angebracht.

Die Versuche erstreckten sich über rund 140 Verbindungen der verschiedensten Art und befähigten den Verfasser, in sehr allgemeiner Weise die einzelnen Fragen zu erörtern, welche sich auf die spezifischen Wärmen beziehen.

Was zunächst die Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz anlangt, so findet Kopp, dass die von Regnault gegebene Erklärung insofern nicht stichhaltig ist, als viele Elemente mit relativ kleinen Atomwärmen, wie Schwefel (5·6) und Phosphor (5·4), ihren Schmelzpunkten viel näher stehen, als manche Elemente mit grossen Atomwärmen, wie Eisen (6·3) und Platin (6·4), während das nach Regnault umgekehrt sein müsste. Auch spricht dagegen, dass diese kleinen Atomwärmen sich auch bei den Verbindungen dieser Elemente wiederfinden, wie weiter unten erörtert werden soll.

Kohlenstoff, Bor und Silicium bilden für Kopp unzweifelhafte Ausnahmen vom Dulong-Petitschen Gesetze; die von Regnault vorgeschlagenen Änderungen der Atomgewichte lassen sich mit den chemischen Eigenschaften der fraglichen Elemente, speziell mit den Dampfdichten ihrer flüchtigen Verbindungen nicht in Übereinstimmung bringen. Auch stehen diese Elemente keineswegs vereinzelt da, da mehrere andere, die nur in Verbindungen haben untersucht werden können, ähnliche Abweichungen zeigen.

Die Prüfung der Molekularwärmen der Verbindungen zeigt nämlich folgendes. Dividiert man dieselbe durch die Anzahl der Atome, so ergiebt sich bei vielen Verbindungen ein Quotient, welcher sich innerhalb derselben Grenzen bewegt, wie die Atomwärme der Elemente. Dieser Quotient beträgt bei den Chlorverbindungen RCl ein Mittel 6·4, für RCl_2 6·2, bei einigen Doppelchloriden 6·1 bis 6·2, für Bromverbindungen RBr 6·9, RBr_2 6·5, für Jodverbindungen RJ 6·7, RJ_2 6·5. Alle diese zusammengesetzten Stoffe entsprechen also der Annahme, dass ihre Elemente dem

Dulong-Petitschen Gesetz folgen und in den Verbindungen ihre Atomwärme beibehalten.

Bei den Sauerstoffverbindungen wird das ganz anders. Die Oxyde RO haben den Quotienten 5·6, R_2O_3 5·4, RO_2 4·6, RO_3 4·7. Im allgemeinen nimmt also der Quotient mit steigender Anzahl der Sauerstoffatome ab. Eine Erklärung dafür kann gewonnen werden, wenn man annimmt, dass der Sauerstoff eine kleinere Atomwärme als die anderen Elemente besitzt. Unter der Voraussetzung, dass in den Oxyden die anderen Elemente mit der durchschnittlichen Atomwärme 6·4 enthalten seien, berechnet Kopp die Atomwärme des Sauerstoffes auf rund 4·0.

Auch die Wasserstoffverbindungen zeigen eine kleine Molekularwärme. Aus den Werten für Eis, Salmiak und salpetersaurem Ammoniak berechnet Kopp im Mittel 2·3 als Atomwärme des Wasserstoffes.

Endlich hat Fluorcalcium eine kleinere Molekularwärme als die entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen; Kopp setzt daher die Atomwärme Fl = 5·0.

Elemente mit kleinerer Atomwärme, als dem Dulong-Petitschen Gesetz entspricht, sind also folgende:

$$C = 1{\cdot}8,\ H = 2{\cdot}3,\ B = 2{\cdot}7,\ Si = 3{\cdot}8,\ O = 4{\cdot}0,\ Fl = 5{\cdot}0,\ P = 5{\cdot}4,\ S = 5{\cdot}4.$$

Die normale Atomwärme von ungefähr 6·4 zeigen dagegen Ag, Al. As, Au, Ba, Bi, Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, J, Jr, K, Li, Mg, Mn, Mo. N, Na, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Rb, Rh, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, W, Zn, Zr.

In dem Verzeichnis befinden sich gleichfalls mehrere Elemente, welche nicht im freien Zustande untersucht sind; die Gründe, ihnen die gewöhnliche Atomwärme 6·4 zuzuschreiben, sind folgende. Baryum, Calcium und Strontium haben in ihren Verbindungen gleiche Molekularwärmen, wie die analogen Verbindungen solcher Metalle, deren Atomwärme 6·4 ist, z. B.:

$$BaCO_3 = 21{\cdot}7,\ CaCO_3 = 20{\cdot}9,\ SrCO_3 = 21{\cdot}4,\ FeCO_3 = 21{\cdot}1,\ MgCO_3 = 20{\cdot}7,\ PbCO_3 = 21{\cdot}1,$$

$$BaSO_4 = 26{\cdot}3,\ CaSO_4 = 26{\cdot}7,\ SrSO_4 = 26{\cdot}2,\ MgSO_4 = 26{\cdot}6,\ MnSO_4 = 27{\cdot}5,\ PbSO_4 = 26{\cdot}4.$$

Die Rubidiumverbindungen stimmen mit denen des Kaliums und Natriums überein, Chrom zeigt Gleichheit der Molekularwärmen bei Cr_2O_3 und Fe_2O_3, Titan desgleichen bei TiO_2 und SnO_2.

Kopp schliesst seine Arbeit mit Betrachtungen über die Natur der chemischen Elemente. Doch hat ein Teil der Grundlagen derselben durch spätere Arbeiten eine ganz andere Bedeutung erhalten, so dass ich von ihrer Wiedergabe absehen kann.

7. **Allotrope Modifikationen.** Während Regnault insbesondere beim Kohlenstoff eine Verschiedenheit der spezifischen Wärme je nach der Modifikation erhalten hatte, erachtete Kopp solche Unterschiede für nicht erwiesen, indem er die Abweichungen bei Regnault Versuchsfehlern, hervorgebracht insbesondere durch die bei der Benetzung der porösen Stoffe entwickelte Wärme, zuschrieb. Indessen waren Kopps Versuche zur Entscheidung nicht genügend, und A. Bettendorff und A. Wüllner[1]) stellten daher nach dieser Richtung neue Versuche an, durch welche die Frage in dem Sinne entschieden wurde, dass gleich zusammengesetzte Stoffe allerdings verschiedene spezifische Wärmen haben können. Die Versuche waren nach der Koppschen Methode, jedoch unter Rücksichtnahme auf den Wärmeaustausch des Kalorimeters mit seiner Umgebung ausgeführt und also von dem Fehler, welchen Kopp den Versuchen Regnaults vorgeworfen hatte, frei. Zur Untersuchung gelangten, ausser verschiedenen Arten Kohlenstoff, noch Arsen und Selen in amorphem und krystallisiertem Zustande; die Ergebnisse sind folgende:

Gaskohle	0·2040
Graphit von Ceylon	0·1955
Hochofengraphit	0·1961
Diamant	0·1483

	krystallisiert	amorph
Arsen	0·0830	0·0758
Selen	0·0840	0·0953

Aus diesen Zahlen geht unzweifelhaft eine Verschiedenheit der spezifischen Wärmen der allotropen Modifikationen hervor. Besonders auffällig ist, dass die spezifische Wärme des amorphen Arsens kleiner ist als die des krystallisierten. Beim amorphen Selen wirkt vielleicht schon eine beginnende Erweichung mit, so dass die entsprechende Zahl weniger Vertrauen verdient.

Durch die alsbald zu besprechenden Versuche von Weber über die spezifische Wärme des Kohlenstoffes, Bors und Siliciums ist eine weitere Bestätigung dafür erhalten worden, dass gleich zusammengesetzte Stoffe verschiedene spezifische Wärmen haben können.

8. **Kohlenstoff, Bor und Silicium.** H. F. Weber[2]) bemerkte, dass die Untersuchungen über die spezifische Wärme des Kohlenstoffes diese um so grösser ergeben hatten, je höher die Temperatur war, auf welche der Kohlenstoff vorher erwärmt worden war. Es war somit möglich und wahrscheinlich, dass dieses Element eine starke Zunahme der spezifischen

[1]) Pogg. 133, 293. 1868. [2]) Pogg. 154, 367. 1875.

Wärme bei steigender Temperatur besass, wodurch Aussicht gegeben war, seine Ausnahmestellung gegenüber dem Gesetz von Dulong und Petit zu beseitigen.

Weber hat die Frage in der umfassendsten Weise angegriffen, indem er die spezifische Wärme verschiedener Kohlearten zwischen den Temperaturgrenzen — 80° bis + 1000° untersuchte. Die Einzelheiten des Verfahrens müssen übergangen werden, nur soll erwähnt werden, dass für einen Teil der Versuche das Bunsensche Eiskalorimeter, für einen anderen Teil ein Mischungskalorimeter benutzt wurde. Die Temperaturen wurden bis etwa 300° mit dem Luftthermometer gemessen, darüber hinaus auf kalorimetrischem Wege mit Hülfe einer gleichzeitig erhitzten Platinkugel; eine frühere Untersuchung von Pouillet[1]) gestattete die Zurückführung dieser Messungen auf das Luftthermometer. Die Ergebnisse der Messungen zeigten eine ganz ausserordentliche Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur. Die mittlere spezifische Wärme für die nachstehenden Temperaturgrade ergab sich wie folgt:

t	spezifische Wärme	
	Diamant	Graphit
— 50	0·0635	0·1138
— 10	0·0955	0·1437
+ 10	0·1128	0·1604
+ 33	0·1318	—
+ 58	0·1532	0·1990
+ 86	0·1765	—
+ 140	0·2218	0·2542
+ 206	0·2733	0·2966
+ 247	0·3026	—
+ 600	0·4408	0·4431
+ 800	0·4489	0·4529
+ 1000	0·4589	0·4670

Zwischen — 50° und + 20° steigt also die spezifische Wärme des Diamantes auf den doppelten, bis 1000° auf den siebenfachen Wert! Der Graphit zeigt keine ganz so grosse Veränderlichkeit, die kleinste und grösste spezifische Wärme stehen nur im Verhältnis 1 : 4, doch übertrifft diese Änderung bei weitem die sonst beobachteten Steigerungen der spezifischen Wärme mit der Temperatur. Von Bède[2]) ist dieselbe für Kupfer, Zink und Blei bestimmt worden; sie beträgt 5 bis 14 Proz. für 100°, ist also unvergleichlich viel geringer, als beim Kohlenstoff.

Die stärkste Veränderlichkeit zeigt sich bei niederen Temperaturen. Bei beginnender Rotglut ist dieselbe sehr gering geworden und in dem

[1]) C. r. 3, 782. 1836. [2]) Mém. cour. de l'Ac. de Bruxelles, 27.



ganzen Temperaturintervall von 600° bis 1000° beträgt sie nicht mehr als 3·5 Prozent. Gleichzeitig beginnt der Wert der spezifischen Wärme dem vom Dulong-Petitschen Gesetz geforderten sich zu nähern. Die Atomwärme ist bei 600° 5·3, bei 800° 5·4, bei 1000° 5·5, schliesst sich also den für Schwefel und Phosphor gefundenen Zahlen 5·4 an.

Die schon früher bemerkte Verschiedenheit der spezifischen Wärmen von Diamant und Graphit zeigt sich um so grösser, je niedriger die Temperatur ist; von 600° ab ist sie nur sehr gering. Ganz wie der Graphit verhielt sich eine dichte, amorphe Kohle aus dem Kalkstein von Wunsiedel; thermisch giebt es also nur zwei Modifikationen des Kohlenstoffes, deren Unterschiede bei Rotglühhitze verschwinden.

Auch für Bor und Silicium erhielt Weber ganz ähnliche Ergebnisse, die ich gleichfalls zusammenstelle. Beide Elemente wurden in krystallinischer Form verwendet.

Bor		Silicium	
Temp.	spez. Wärme	Temp.	spez. Wärme
— 40°	0·1915	— 40°	0·1360
+ 27°	0·2382	+ 22°	0·1697
+ 77°	0·2737	+ 57°	0·1833
+ 126°	0·3069	+ 86°	0·1901
+ 177°	0·3378	+ 129°	0·1964
+ 233°	0·3663	+ 184°	0·2011
		+ 232°	0·2029

Die Atomwärme ergiebt für Bor den höchsten Wert 4·0, welcher nach dem Gang der Werte auf etwas über 5 bei den höchsten Temperaturen ansteigen wird. Die Atomwärme des Siliciums beträgt bei 232° bereits 5·6, entspricht also auch annähernd dem Gesetz von Dulong und Petit. Indessen sind die Resultate für diese Elemente nicht frei von Unsicherheit, da das von Weber verwandte krystallisierte Bor sehr wahrscheinlich Aluminium und Kohlenstoff enthielt; auch ist über die Reinheit des angewandten Siliciums nichts bekannt.

9. **Zusammenstellung der Atomwärmen.** Ich stelle in folgender Tabelle sämtliche zur Zeit wohlbekannten Elemente nach der Grösse des Atomgewichtes zusammen und gebe ihre spezifische und Atomwärme, soweit solche bekannt ist.

	Atomgew.	Spez. Wärme	Autor	Atomwärme	Bemerkungen
1. Wasserstoff	1	3·409	R	3·409	Gas
		5·88	Bk	5·88	Fest, mit Pd legiert
		—	K	2·3	Berechnet aus starren Verbindungen
2. Lithium	7·03	0·9408	R	6·60	
3. Beryllium	9·10	0·4084	NP	3·79	

	Atomgew.	Spez. Wärme	Autor	Atomwärme	Bemerkungen
4. Bor	11·00	0·254	K	2·79	amorph
		0·235	R	2·59	graphitartig
		0·230	K	2·53	krystallisiert
		0·225—0·262	R	2·48—2·88	"
		0·1918—0·3663	W	2·41—4·03	"
5. Kohlenstoff	12·00	0·241	R	2·89	Holzkohle
		0·1653—0·2385	W	1·98—2·86	"
		0·204	R	2·44	Gaskohle
		0·185	K	2·22	"
		0·1906—0·2340	W	2·29—2·81	Anthracit
		0·197—0·202	R	2·36—2·42	Graphit
		0·166—0·174	K	1·99—2·09	"
		0·1605—0·4652	W	1·93—5·58	"
		0·1469	R	1·76	Diamant
		0·0635—0·4557	W	0·76—5·44	"
6. Stickstoff	14·04	0·2438	R	3·42	Gas
		—	K	6·4?	ber. aus starren Verbindungen, unsicher
7. Sauerstoff	16·00	0·2175	R	3·48	Gas
		—	K	4	ber. aus starren Verb.
8. Fluor	19·01	—	K	5	ber. aus starren Verb.
9. Natrium	23·06	0·2934	R	6·76	
10. Magnesium	24·4	0·2499	R	6·09	
		0·245	K	5·97	
11. Aluminium	27·1	0·2143	R	5·80	
		0·202	K	5·47	
12. Silicium	28·1	0·181	K	5·08	graphitartig
		0·165	K	4·63	Krystalle
		0·167—0·197	R	4·69—5·53	"
		0·1360—0·2029	W	3·82—5·70	"
		0·138	K	3·88	geschmolzen
		0·156—0·175	R	4·38—4·91	
13 Phosphor	31·0	0·202	K	6·26	gelb, krystallinisch
		0·1740—0·1895	R	5·40—5·87	
		0·1788	Pr	5·54	
		0·1698	R	5·24	rot, amorph
14. Schwefel	32·1	0·1776	R	5·70	rhomb. krystallisiert
		0·163	K	5.23	
		0·1712	B	5·49	
15. Chlor	35·5	—	K	6·4	ber. aus starren Verb.
16. Kalium	39·1	0·1655	R	6·47	
17. Calcium	40·0	0·1686—0·1722	B	6·74—6·89	
18. Scandium	44·1	—		—	
19. Titan	48·1	—		—	
20. Vanadin	51·2	—		—	
21. Chrom	52·3	—	K	6·4	ber. aus Verbindungen
22. Mangan	55·0	0·1217	R	6·69	

		Atomgew.	Spez. Wärme	Autor	Atomwärme	Bemerkungen
23.	Eisen	56·0	0·1138	R	6·37	
			0·112	K	6·27	
24.	Kobalt	59·1	0·1067	R	6·30	
25.	Nickel	58·5	0·1092	R	6·38	
26.	Kupfer	63·3	0·0935—0·0952	R	5·92—6·02	
			0·0930	K	5·89	
27.	Zink	65·4	0·0956	R	6·25	
			0·0932	K	6·09	
			0·0935	B	6·11	
			0·0939	SchW	6·14	
28.	Gallium	69·9	0·079	Bt	5·52	fest
			0·0802	Bt	5·60	geschmolzen
29.	Arsen	75·0	0·0814	R	6·11	
			0·0830	BW	6·22	krystallisiert
			0·0758	BW	5·69	amorph
30.	Selen	79·1	0·0746	R	5·90	„
			0·0745—0·0762	R	5·89—6·03	krystallisiert
			0·0840	BW	6·64	„
31.	Brom	80·0	0·0843	R	6·74	starr
32.	Rubidium	85·4	—	K	6·4	ber. aus Verbindungen
33.	Strontium	87·5	—	K	6·4	ber. aus Verbindungen
34.	Yttrium	89·0	—		—	
35.	Zirconium	90·1	0·0660	MD	5·94	
36.	Niobium	94·2	—		—	
37.	Molybdän	95·9	0·0722	R	6·92	
38.	Ruthenium	103·8	0·0611	B	6·34	
39.	Rhodium	103·1	0·0580	R	5·98	
40.	Palladium	106	0·0582—0·0842	V	6·17—8·93	
			0·0593	R	6·28	
41.	Silber	107·9	0·0570	R	6·15	
			0·0560	K	6·04	
			0·0559	B	6·03	
42.	Cadmium	112·1	0·0567	R	6·36	
			0·0542	K	6·08	
			0·0548	B	6·14	
43.	Indium	113·7	0·0565—0·0574	B	6·42—6·53	
44.	Zinn	118·1	0·0562	R	6·64	
			0·0548	K	6·47	
			0·0559	B	6·60	
			0·0545	B	6·44	allotrop. Modif.
45.	Antimon	120·3	0·0508	R	6·11	
			0·0523	K	6·30	
			0·0495	B	5·95	
46.	Tellur	125·2	0·0474	R	5·94	
			0·0475	K	5·95	
47.	Jod	126·9	0·0541	R	6·86	
48.	Cäsium	132·9	—		—	

	Atomgew.	Spez. Wärme	Autor	Atomwärme	Bemerkungen
49. Baryum	137·0	—	K	6·4	ber. aus Verbindungen
50. Lanthan	138·5	0·0448	HN	6·20	
51. Cer	141·5	0·0448	HN	6·33	
52. Didym	145	0·0456	HN	6·63	
53. Samarium	150·2	—		—	
54. Erbium	166	—		—	
55. Decipium	171	—		—	
56. Ytterbium	173·2	—		—	
57. Tantal	182·8	—		—	
58. Wolfram	184·0	0·0334	R	6·15	
59 Iridium	193·1	0·0326	R	6·30	
60. Platin	194·8	0·0314	DP	6·11	
		0·0324	R	6·31	
		0·0325	K	6·33	
61. Gold	196·7	0·0298	DP	5·86	
		0·0324	R	6·37	
62. Osmium	200	0·0311	R	6·22	
63. Quecksilber	200·4	0·0319	R	6·38	fest, zwischen —78° u. —40°
64. Thallium	204·1	0·0336	R	6·86	
65. Blei	206·9	0·0293	DP	6·06	
		0·0314	R	6·49	
		0·0315	K	6·50	
66. Wismuth	208·0	0·0288	DP	5·98	
		0·0308	R	6·40	
		0·0305	K	6·34	
67. Thorium	233	0·0276	N	6·41	
68. Uran	239	0·0277	Z	6·65	

Die abgekürzten Namenbezeichnungen sind: Dulong und Petit DP, Regnault R, Kopp K, Beketow Bk, Nilson und Pettersson NP, Weber W, Bunsen B, Schuller und Wartha SchW, Berthelot Bt, Bettendorff und Wüllner BW, Mixter und Dana MD, Violle V, Hillebrand und Norton HN. Zimmermann Z, Person Pr, Nilson N.

Beim Überblick der erhaltenen Zahlen für die Atomwärme fällt es auf, dass das Gesetz von Dulong und Petit erst für solche Elemente anfängt, Geltung zu erlangen, deren Atomgewicht mehr als 35 beträgt. Schon L. Meyer hat auf diese Eigentümlichkeit hingewiesen. Nur Lithium und Natrium folgen hier dem Gesetz, angenähert auch Magnesium, die übrigen Elemente zeigen sämtlich kleinere Werte. Ob dieselben auch das Verhalten des Kohlenstoffes, Bors und Siliciums zeigen werden, dass ihre Atomwärme von der Temperatur in hohem Masse abhängig ist, lässt sich nicht mit Sicherheit bestimmen. Man kann bei den meisten anderen nur indirekte Methoden anwenden, weil sie für sich im festen Zustande nicht bekannt oder nicht untersuchbar sind; beim Beryllium ist allerdings von

Nilson und Pettersson[1]) ein ziemlich bedeutender Einfluss der Temperatur gefunden worden.

Im Übrigen ergiebt sich aus den Zahlen unzweifelhaft, dass von einer absoluten Geltung des Gesetzes keine Rede sein kann. Auch die Zahlen desselben Forschers, die, wenn sie fehlerhaft sind, doch voraussichtlich meist Fehler in demselben Sinn haben, zeigen so grosse Unterschiede, dass dieselben nur einer unvollständigen Geltung des Gesetzes zugeschrieben werden können. Dabei zeigt sich allgemein die Tendenz der Atomwärmen, mit steigendem Atomgewicht langsam zuzunehmen, freilich mit zahlreichen Ausnahmen, indem die leicht schmelzbaren Elemente meist etwas grössere Atomwärmen zeigen, als die strengflüssigen. Es ist also wahrscheinlich, dass die übrigen physikalischen Eigenschaften der Elemente einen Einfluss auf die spezifische Wärme üben. Ein Gesetz von allgemeiner Gültigkeit müsste aber von diesem Einfluss frei sein.

Für die spezifischen Wärmen und Atomwärmen von Verbindungen teile ich auszugsweise die von Kopp zusammengestellte Tabelle mit, zu der durch spätere Bestimmungen nur wenig hinzugekommen ist.

Arsen- und Schwefelmetalle.

	spez. Wärme		Atomwärme		spez. Wärme		Atomwärme
Ag_2S	0·0746	R	18·5	SnS	0·0837	R	12·6
CoAsS	0·1070	N	17·8	ZnS	0·1145	N	11·1
Cu_2S	0·1212	R	19·2		0·1230	R	12·0
	0·120	K	19·1		0·120	K	11·7
FeAsS	0·1012	N	16·5	Fe_7S_8	0·1533	N	99·3
AsS	0·1111	N	11·9		0·1602	R	103·8
CoS	0·1251	R	11·4	As_2S_3	0·1132	N	27·8
$CuFeS_2$	0·1289	N	23·6	Bi_2S_3	0·0600	R	31·0
	0·131	K	24·2	Sb_2S_3	0·0907	N	30·8
FeS	0·1357	R	11·9		0·0840	R	28·6
HgS	0·052	N	12·1	FeS_2	0·1332	N	16·0
	0·0512	R	11·9		0·1275	N	15·3
	0·0517	K	12·0		0·1301	R	15·6
NiS	0·1281	R	11·6		0·126	K	15·1
PbS	0·053	N	12·7	MoS_2	0·1067	N	17·1
	0·0509	R	12·2		0·1233	R	19·7
	0·0490	K	11·7	SnS_2	0·1193	R	21·7

Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorverbindungen.

	spez. Wärme		Atomwärme		spez. Wärme		Atomwärme
AgCl	0·0911	R	13·1	LiCl	0·2821	R	12·0
CuCl	0·1383	R	13·7	NaCl	0·2140	R	12·5
HgCl	0·0521	R	12·3		0·213	K	12·5
KCl	0·1730	R	12·9		0·219	K	12·8
	0·171	K	12·8	RbCl	0·112	K	13·5

[1]) B. B. 13, 1451. 1880.

	spez. Wärme		Atom-wärme		spez. Wärme		Atom-wärme
NH_4Cl	0·373	K	20·0	SnK_2Cl_6	0·133	K	54·4
$BaCl_2$	0·0896	R	18·6	Cr_2Cl_6	0·143	K	45·4
	0·0902	K	18·8	AgBr	0·0739	R	13·9
$CaCl_2$	0·1642	R	18·2	KBr	0·1132	R	13·5
$HgCl_2$	0·0689	R	18·7	NaBr (unrein)	0·1384	R	14·3
	0·0640	K	17·3	$PbBr_2$	0·0533	R	19·6
$MgCl_2$	0·1946	R	18·5	AgJ	0·0616	R	14·5
	0·191	K	18·2	CuJ	0·0687	R	13·1
$MnCl_2$	0·1425	R	18·0	HgJ	0·0395	R	12·9
$PbCl_2$	0·0664	R	18·5	KJ	0·0819	R	13·6
$SnCl_2$	0·1016	R	19·2	NaJ	0·0868	R	13·0
$SrCl_2$	0·1199	R	19·0	HgJ_2	0·0420	R	19·1
$ZnCl_2$	0·1362	R	18·6	PbJ_2	0·0427	R	19·7
$BaCl_2 + 2H_2O$	0·171	K	41·7	$CaFl_2$	0·2082	N	16·2
$CaCl_2 + 6H_2O$	0·345	Pr	75·6		0·2149	R	16·8
ZnK_2Cl_4	0·152	K	34·4		0·209	K	16·3
PtK_2Cl_6	0·113	K	55·2	$AlNa_3Fl_6$	0·238	K	50·1

Oxyde.

	spez. Wärme		Atom-wärme		spez. Wärme		Atom-wärme
Cu_2O	0·1073	N	15·3	As_2O_3	0·1279	R	25·3
	0·111	K	15·9	B_2O_3	0·2374	R	16·6
H_2O (fest)	0·480	P	8·6	Bi_2O_3	0·0605	R	28·3
	0·474	R	8·5	Cr_2O_3	0·196	N	29·9
CuO	0·137	N	10·9		0·1796	R	27·4
	0·1420	R	11·3		0·177	K	27·0
	0·128	K	10·2	Fe_2O_3	0·1757	R	28·1
HgO	0·049	N	10·6		0·1681	R	26·9
	0·0518	R	11·2		0·1692	N	27·1
	0·0530	K	11·4		0·1670	R	26·7
MgO	0·276	N	11·0		0·154	K	25·1
	0·2439	N	9·8	Sb_2O_3	0·0901	R	26·3
MnO	0·1570	R	11·1	$Mn_2O_3 + H_2O$	0·176	K	31·0
NiO	0·1623	R	12·1	MnO_2	0·159	K	13·8
	0·1588	R	11·9	SiO_2	0·1883	N	11·3
PbO	0·0509	R	11·4		0·1913	R	11·5
	0·0512	R	11·4		0·186	K	11·2
	0·0553	K	12·3	$SiZrO_4$	0·1456	R	26·4
ZnO	0·132	N	10·7		0·132	K	24·0
	0·1248	R	10·1	SnO_2	0·0931	N	14·0
$MgO + H_2O$	0·312	K	18·1		0·0933	R	14·0
Fe_3O_4	0·1641	N	38·1		0·0894	K	13·4
	0·1678	R	38·9	TiO_2	0·1716	R	14·1
	0·156	K	36·2		0·1724	N	14·1
$MgAl_2O_4$	0·194	K	27·7		0·1703	R	14·0
Al_2O_3	0·1972	N	20·3		0·157	K	12·9
	0·2173	R	22·3		0·161	K	13·2

	spez. Wärme		Atomwärme
MoO_3	0·1324	R	19·1
	0·154	K	22·2
WO_3	0·0789	R	18·5
	0·0894	K	20·7

Carbonate und Silicate.

	spez. Wärme		Atomwärme
K_2CO_3	0·2162	R	29·9
	0·206	K	28·5
Na_2CO_3	0·2728	R	28·9
	0·246	K	26·1
Rb_2CO_3	0·123	K	28·4
$BaCO_3$	0·1078	N	21·2
	0·1104	R	21·7
$CaCO_3$	0·2046	N	20·5
	0·2086	R	20·9
	0·206	K	20·6
	0·2018	N	20·2
	0·2085	R	20·9
	0·203	K	20·3
$CaMgC_2O_6$	0·2161	N	39·8
	0·2179	R	40·0
$PbCO_3$	0·0814	N	21·7
	0·0791	K	21·1
$SrCO_3$	0·1445	N	21·3
	0·1448	R	21·4
$CaSiO_3$	0·178	K	20·7
$Al_2K_2Si_6O_{16}$	0·1861	N	103·7
	0·1911	N	106·4
	0·183	K	101·7
$Al_2Na_2Si_6O_{16}$	0·1961	N	102·9
	0·190	K	99·7

Borate, Molybdate, Wolframate, Chromate, Sulfate und Hyposulfite.

	spez. Wärme		Atomwärme
KBO_2	0·2048	R	16·8
$NaBO_2$	0·2571	R	16·9
PbB_2O_4	0·0905	R	26·5
PbB_4O_7	0·1141	R	41·4
$K_2B_4O_7$	0·2198	R	51·4
$Na_2B_4O_7$	0·2382	R	48·0
	0·229	K	46·2
$Na_2B_4O_7 + 10H_2O$	0·385	K	146·9
$PbMoO_4$	0·0827	K	30·4
$CaWO_4$	0·0967	K	27·9
$PbCrO_4$	0·0900	K	29·0
K_2CrO_4	0·1851	R	36·0
	0·189	K	36·7
$K_2Cr_2O_7$	0·1894	R	55·8
	0·186	K	54·8
$KHSO_4$	0·244	K	33·2
K_2SO_4	0·1901	R	33·1
	0·196	K	34·1
Na_2SO_4	0·2312	R	32·8
	0·227	K	32·2
Am_2SO_4	0·350	K	46·2
$BaSO_4$	0·1088	N	25·4
	0·1128	B	26·3
	0·108	R	25·2
$CaSO_4$	0·1966	R	26·7
	0·1854	N	25·2
	0·178	K	24·2
$CuSO_4$	0·184	Pp	29·3
$MgSO_4$	0·2216	R	26·6
	0·225	Pp	27·0
$MnSO_4$	0·182	Pp	27·5
$PbSO_4$	0·0872	R	26·4
	0·0848	N	25·7
	0·0827	K	25·1
$SrSO_4$	0·1428	R	26·2
	0·1356	N	24·9
	0·135	K	24·8
$ZnSO_4$	0·174	Pp	28·0
$CuSO_4 + H_2O$	0·202	Pp	35·8
$MgSO_4 + H_2O$	0·264	Pp	36·4
$ZnSO_4 + H_2O$	0·202	Pp	36·2
$CaS_4O + 2H_2O$	0·2728	N	46·9
	0·259	K	44·6
$CuSO_4 + 2H_2O$	0·212	Pp	41·4
$ZnSO_4 + 2H_2O$	0·224	Pp	44·2
$FeSO_4 + 3H_2O$	0·247	Pp	50·9
$CuSO_4 + 5H_2O$	0·285	K	71·1
	0·316	Pp	78·8
$MnSO_4 + 5H_2O$	0·323	K	77·8
	0·338	Pp	81·5
$NiSO_4 + 6H_2O$	0·313	K	82·3
$CoSO_4 + 7H_2O$	0·343	K	96·4
$FeSO_4 + 7H_2O$	0·346	K	96·2
	0·356	Pp	99·0

	spez. Wärme		Atom-wärme		spez. Wärme		Atom-wärme
$MgSO_4 + 7H_2O$	0·362	Kp	89·1	$ZnK_2S_2O_8+6H_2O$	0·270	K	119·7
	0·407	Pp	100·1	$AlK_2S_4O_{16}+24H_2O$	0·371	K	352·1
$ZnSO_4 + 7H_2O$	0·347	Pp	99·7	$Cr_2K_2S_4O_{16}+24H_2O$	0·324	K	323·6
	0·328	Pp	94·2	$Na_2S_2O_8$	0·221	Pp	34·9
$MgK_2S_2O_8+6H_2O$	0·264	K	106·2	$K_2S_2O_8$	0·197	Pp	37·5
$NiK_2S_2O_8+6H_2O$	0·245	K	107·1				

Arseniate, Phosphate, Pyrophosphate, Metaphosphate, Nitrate, Chlorate, Perchlorate und Permanganate.

$KAsO_3$	0·1563	R	25·3	$NaNO_3$	0·2782	R	23·6
KH_2AsO_4	0·175	K	31·5		0·256	K	21·8
$Pb_3As_2O_8$	0·0728	R	65·4		0·257	K	21·8
Ag_3PO_4	0·0896?	K	37·5	NH_4NO_3	0·455	K	36·4
KH_2PO_4	0·208	K	28·3	BaN_2O_6	0·1523	R	39·8
$Na_2HPO_4+12H_2O$	0·408	Pr	146·1		0·145	K	37·9
$Pb_3P_2O_8$	0·0798	R	64·7	PbN_2O_6	0·110	K	36·4
$K_4P_2O_7$	0·1910	R	63·1	SrN_2O_6	0·181	K	38·3
$Na_4P_2O_7$	0·2283	R	60·7	$KClO_3$	0·2096	R	25·7
$Pb_2P_2O_7$	0·0821	R	48·3		0·194	K	23·8
$NaPO_3$	0·217	K	22·1	$BaCl_2O_6 + H_2O$	0·157	K	50·6
CaP_2O_6	0·1992	R	39·4	$KClO_4$	0·190	K	26·3
$AgNO_3$	0·1435	R	24·4	$KMnO_4$	0·179	K	28·3
KNO_3	0·2388	R	24·1				
	0·227	K	22·9				
	0·232	K	23·5				

10. **Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit.** Bei dem Mangel einer mechanisch entwickelten Theorie des festen Zustandes kann es nicht Wunder nehmen, wenn trotz zahlreicher Bemühungen eine befriedigende Erklärung für das Gesetz noch nicht gefunden ist. Vor allen Dingen hat man sich zu erinnern, dass die spezifische Wärme, wie wir sie bestimmen, eine Summe ganz verschiedenartiger Anteile darstellt. Die dem festen Körper zugeführte Wärme wird einerseits dazu verwendet, seine Temperatur zu erhöhen, zweitens leistet sie innere Arbeit, indem sie das Volum des Körpers vergrössert und drittens äussere Arbeit, indem der Volumzunahme entsprechend der äussere Druck zurückgeschoben wird. Der letzte Theil ist allerdings numerisch so unbedeutend, dass wir ihn ausser acht lassen können.

Den zweiten Teil könnte man berechnen, wenn man den Kompressionskoeffizienten des Körpers wüsste. Man würde die mechanische Arbeit, welche zu gleichen Volumänderungen, wie die durch die Wärme bewirkten, erforderlich wäre, nur durch das Wärmeäquivalent zu dividieren haben, um den thermischen Wert der inneren Arbeit zu finden. Dabei

bliebe freilich noch eine Unsicherheit darüber bestehen, ob der zusammengepresste Körper von höherer Temperatur sich nur durch seine Temperatur von demjenigen unterscheidet, welcher das geringere Volum nur wegen niedrigerer Temperatur einnimmt.

Nun ist schon oben (S. 606) darauf hingewiesen worden, dass die Kompressionskoeffizienten fester Körper so gut wie gänzlich unbekannt sind. Statt derselben für eine Rechnung der angedeuteten Art die gewöhnlichen Elasticitätskoeffizienten einzuführen, wie das von H. Buff[1]) geschehen ist, ist durchaus unstatthaft, da bei der Längsausdehnung durch Zug eine Querschnittsveränderung erfolgt. So hat denn auch Buff ganz ausserordentlich unbedeutende Beträge für die innere Arbeit berechnet, während Regnault merkliche Unterschiede der spezifischen Wärme für weiches und hartes Kupfer u. s. w. experimentell nachgewiesen hat.

Auf Grundlage der Molekulartheorie hat Boltzmann[2]) eine Rechnung ausgeführt, aus welcher hervorgeht, dass etwa die Hälfte der Wärme, welche den festen Körpern zugeführt wird, innere Arbeit leistet. Ich kann auf die verwickelte mathematische Ableitung dieses Resultates nicht eingehen und bemerke nur, dass es nur eine erste Annäherung darstellt.

Ob dies Ergebnis zu Gunsten der Annahme von Clausius, die wahre spezifische Wärme, d. h. diejenige Wärme, welche nur zur Temperaturerhöhung, nicht zu innerer oder äusserer Arbeit verbraucht wird, folge dem Gesetz von Dulong und Petit und sei von dem Aggregat- und Verbindungszustande unabhängig, gedeutet werden kann, muss dahingestellt bleiben.

11. **Spezifische Wärme in verschiedenen Aggregatzuständen.** Die spezifische Wärme des Eises beträgt nach den Messungen von Person 0·480, nach denen von Regnault 0·474, während die des flüssigen Wassers 1·000, und die des Dampfes bei konstantem Volum 0·370 ist. Diese Zahlen zeigen den grossen Einfluss des Aggregatzustandes auf die spezifische Wärme. Soll die eben erwähnte Annahme von Clausius haltbar sein, so müssten bei dem flüssigen Wasser rund zwei Drittel der zugeführten Wärme zu innerer Arbeit verbraucht werden.

Viel kleiner sind die Unterschiede bei anderen Stoffen im festen und flüssigen Zustande. Flüssiges Brom hat 0·1109, festes 0·0843; flüssiges Quecksilber hat 0·0333, festes 0·0319. Wir haben daher allen Grund anzunehmen, dass der Unterschied zwischen Wasser im flüssigen und festen oder gasförmigen Zustande grösser ist, als zwischen flüssigem und festem Quecksilber u. s. w. Dafür spricht ausserdem der für eine so

[1]) Pogg. 145, 626. 1872. [2]) Sitzungsber. d. Wiener Ak. 63, II. 1871.

einfach zusammengesetzte Verbindung auffallend hohe Siedepunkt. Betrachtet man das Wasser als erstes Glied der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$, so müsste es annähernd einen Siedepunkt von 40° haben (vgl. S. 292), als erstes Glied der Äther $(C_nH_{2n+1})_2O$ einen noch viel niedrigeren. Auch die Ergebnisse Raoults (S. 416) machen es wahrscheinlich, dass dem flüssigen Wasser eine höhere Molekularformel, H_6O_3, zukommt. Doch lässt sich mit Sicherheit über die Ursache der hohen spezifischen Wärme nichts aussagen.

Von L. Meyer[1]) ist darauf hingewiesen worden, dass die spezifischen und Atomwärmen der Elemente in gasförmigem und festem Zustande im Verhältnis 1 : 2 stehen, was gut mit der oben erwähnten Rechnung von Boltzmann stimmt. Doch machen gerade Wasserstoff und Sauerstoff eine Ausnahme, wie die folgende Tabelle[2]) zeigt:

	fest	gasförmig	Verhältnis
Wasserstoff	2·3	2·41	1
Sauerstoff	0·25	0·156	1·6
Stickstoff	0·36	0·173	2
Chlor	0·18	0·093	2
Brom	0·084	0·042	2
Quecksilber	0·032	0·015	2

Doch muss bemerkt werden, dass für die vier ersten Elemente die spezifische Wärme aus der Wärmekapazität fester Verbindungen berechnet, und nicht direkt bestimmt ist.

Achtes Kapitel. Wärme- und Elektricitätsleitung.

1. **Wärmeleitung isotroper Körper.** So vollkommen die mathematische Theorie der Wärmeleitung durch Fourier entwickelt worden ist, so fehlte es doch noch sehr an brauchbaren und handlichen Versuchsmethoden zur Bestimmung der Konstanten dieser Eigenschaft, und daher auch an einer genaueren Kenntnis ihrer Zahlenwerte. Mit der Ausarbeitung experimenteller Methoden haben sich verschiedene Forscher beschäftigt; die ersten einigermassen sicheren Werte erhielt Despretz[3]) nach einem Verfahren, welches freilich nur auf verhältnismässig grosse Stäbe anwendbar war, indem er dieselben an einem Ende erwärmte und die Temperaturverteilung in denselben durch Thermometer mass, welche in eingebohrte

---

[1]) Mod. Theorien. 3. Aufl. Breslau 1876. S. 109. [2]) ib. S. 110.
[3]) A. ch. ph. 19, 97. 1821 und ib. 36, 422. 1827.

mit Quecksilber gefüllte Vertiefungen gesetzt wurden. Langberg[1]) vervollkommnete diese Methode durch Anwendung eines Thermoelementes statt der Thermometer, wodurch die Bohrungen beseitigt wurden und dünnere Stäbe angewandt werden konnten, und Wiedemann und Franz[2]) verfeinerten ihrerseits auch dieses Verfahren.

Nach diesen Methoden liessen sich indess nur relative Werte von einiger Genauigkeit erlangen. Um die Wärmeleitung auch in absoluten Einheiten auszudrücken, entwickelten Angström[3]) und Neumann[4]) Methoden, nach denen sie einige Metalle untersuchten; die Resultate schwanken indessen beträchtlich.

Auch die neueren Versuche von R. Lenz,[5]) H. Weber,[6]) Kirchhoff und Hansemann[7]) und Lorenz[8]) sind weit davon entfernt, Übereinstimmung zu ergeben. Es scheint, dass die Wärmeleitungsfähigkeit der Metalle durch ganz geringe Beimischungen in hohem Masse beeinflusst wird und auch vom Härtezustand u. dergl. abhängt; beispielsweise erhielten Kirchhoff und Hansemann für verschiedene Sorten Eisen Zahlen, welche fast im Verhältnis 2:3 verschieden waren.

Eine Beziehung zwischen dem Leitvermögen für Wärme und Elektricität wird weiter unten besprochen werden.

2. **Wärmeleitung in Krystallen.** Von Sénarmont[9]) rührt der bekannte Versuch her, durch welchen die verschiedene Wärmeleitung in Krystallen anschaulich gemacht wird. Man durchbohrt eine dünne, gleichförmige Krystallplatte und führt in die Öffnung, nachdem die Platte mit einer dünnen Lage Wachs überzogen ist, einen erwärmten Draht ein. Alsdann schmilzt das Wachs an den Stellen, welche eine hinreichend hohe Temperatur erreicht haben; die geschmolzen gewesenen Stellen grenzen sich nach dem Erkalten durch einen kapillar erhöhten Wall gegen die anderen ab. Sénarmont hat nun gezeigt, dass die Wärmeleitung in Krystallen von der Richtung abhängt, und zwar nach ganz ähnlichen Gesetzen, wie sie für die Lichtbewegung gelten. Darnach ist, wenn wir uns die Erwärmung von einem Punkt im inneren eines krystallinischen Mittels ausgehend denken, die isotherme Fläche, d. h. die Gesamtheit der Punkte, welche gleiche Temperatur haben, in regulären Krystallen eine Kugel, in einaxigen ein Rotationsellipsoid und in zweiaxigen ein dreiaxiges Ellipsoid. Auch ist die Lage der thermischen Axen im letzten Falle in

[1]) Pogg. 66, 1. 1845. [2]) Pogg. 89, 497. 1853. [3]) A. ch. ph. (3) 66, 185. 1863. [4]) Pogg. 114, 513. 1861. [5]) Bull. Ac. Petersb. 14, 54. 1870.
[6]) Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. zu Zürich 1880, 161. [7]) Wied. 9, 1. 1880 und ib. 13, 406. 1881. [8]) Wied. 13, 598. 1881. [9]) A. ch. ph. (3) 21, 457. ib. 22, 179. 1849.



derselben Weise an das Krystallsystem gebunden, wie die der optischen, indem sie bei rhombischen Krystallen mit den Krystallaxen zusammenfallen, bei monoklinen zu zwei in die Symmetrieebene fallen, während sie bei asymmetrischen Formen in keinem ersichtlichen Zusammenhange mit den Krystallflächen stehen.

In Bezug auf das Verhältnis der thermischen Axen unter sich zeigt sich keine Übereinstimmung mit den optischen Eigenschaften, indem bald die grössere optische Axe der grösseren thermischen entspricht, bald umgekehrt, wie dies von V. v. Lang[1]) in einer auf diese Frage gerichteten Untersuchung festgestellt wurde; doch ist die Zahl der Fälle, in welchen der Sinn der Verschiedenheit übereinstimmt, verhältnissmässig grösser. Jeannetaz[2]) bringt die Wärmeleitung in Beziehung zur Spaltbarkeit, indem parallel derselben diese ihren grössten Wert erreichen soll; sind mehrere Spaltungsrichtungen vorhanden, so liegt das Maximum der Wärmeleitung nach einer Art Resultierenden.

Ein Vergleich der absoluten Wärmeleitfähigkeit krystallisierter Körper ist bisher nicht ausgeführt worden.

3. **Elektrische Leitfähigkeit fester Körper.** Die praktisch wichtige Verwendung fester metallischer Leiter in der Elektrotechnik hat eine ausserordentlich grosse Zahl von Untersuchungen der Leitfähigkeit derselben hervorgebracht. Für die Zwecke dieses Buches ist denselben nur wenig zu entnehmen, ausser dem Ergebnisse, dass die Bestimmung einer der reinen Substanz angehörigen Leitungskonstanten auf sehr grosse Schwierigkeiten stösst. Nicht nur geringe Beimengungen namentlich nicht metallischer Elemente haben einen ausserordentlich grossen Einfluss auf das Leitvermögen, auch der Zustand der Härte, die Art der Bearbeitung u. s. w. zeigen sich von solchem Einflusse, dass die Leitungswerte im Verhältnis von 1 zu 3 wechseln können.

Unter solchen Umständen lassen sich nur schwer Beziehungen zwischen den Leitfähigkeiten verschiedener Metalle aufstellen. Ein derartiger Versuch ist indessen von Lenz[3]) gemacht worden. Indem derselbe den „äquivalenten“ Widerstand nach der Formel $w = \frac{sA}{\lambda}$ berechnet, wo λ das wie gewöhnlich, d. h. in Bezug auf gleichen Querschnitt definierte Leitvermögen, s das spezifische Gewicht und A das Atomgewicht ist, gelangt er zu der Relation, dass bei gewissen ähnlichen Metallen (Pt und Pd, Fe und Cd, Pb und Tl, Li und Sr, Zn und Cd, Al und Mg, Cu und Au, Na, K und Ag) das äquivalente Leitvermögen gleich ist.

---

[1]) Pogg. 135, 29. 1868. [2]) C. r. 75, 1501. 1872. [3]) Bull. Acad. Petersburg 23, 276. 1877.

Indessen ist beim Ansatz der Formel dem Autor ein Fehler passiert, welcher das Resultat hinfällig macht. Ein äquivalenter Leitwiderstand, oder der Widerstand von Metalldrähten, deren Längen gleich sind und deren Gewichte im Verhältnis der Atomgewichte stehen, kann nur durch die Formel $w = \frac{s}{A\lambda}$ dargestellt werden, wie sich aus der Bemerkung ergiebt, dass solche Drähte Querschnitte besitzen müssen, welche den Atomvolumen $\frac{A}{s}$ proportional sind. Ist λ das Leitvermögen für gleiche Querschnitte, so ist das für äquivalente Drähte $L = \frac{\lambda A}{s}$ und der reciproke Wert ist der äquivalente Widerstand.

Rechnet man die von Lenz gegebene Tabelle in richtiger Weise auf äquivalentes Leitvermögen um, so ergiebt sich folgendes:

	λ	s	A	L
Lithium	19·0	0·6	7·02	222
Natrium	37·4	0·97	23·04	793
Magnesium	25·47	1·75	24·4	356
Aluminium	33·76	2·67	27·1	343
Kalium	20·84	0·867	39·14	890
Calcium	22·14	1·6	40·0	554
Eisen	16·80	7·9	56·0	111
Nickel	13·11	8·3	58·5	92
Kobalt	17·22	8·5	59·0	121
Kupfer	99·8	8·5	63·3	745
Zink	29·0	7·0	65·4	271
Arsen	4·76	5·5	75·0	65
Strontium	6·71	2·6	87·5	226
Palladium	12·64	11·9	106	113
Silber	100	10·5	108	1029
Cadmium	23·7	8·65	112	306
Zinn	12·4	7·3	118	158
Antimon	4·62	6·7	120	83
Platin	10·53	21·1	195	97
Gold	78·0	19·3	196	793
Thallium	9·2	11·8	204	158
Blei	8·32	11·35	207	151
Wismuth	1·24	9·8	208	26

Annähernd gleiche Werte zeigen Eisen, Nickel, Kobalt, Palladium, Platin; Lithium, Strontium; Thallium, Blei; Natrium, Kupfer, Gold. Eine Relation, ähnlich der von Lenz aufgestellten, lässt sich also auch nach dieser Rechnungsweise finden, woraus ihre geringe Bedeutung hervorgeht. Wichtiger ist eine Beziehung, welche die so gefundenen Zahlenwerte zum

periodischen Gesetz zeigen, und welche im folgenden Buche besprochen werden soll.

Der Einfluss der Wärme auf die elektrische Leitfähigkeit ist bei den reinen Metallen dem Gesetz unterworfen, dass sie mit steigender Temperatur abnimmt, und zwar annähernd proportional derselben und bei verschiedenen Metallen um annähernd gleich viel. Diese Beziehung ist zuerst von Arndtsen[1]) gefunden worden; Clausius hat alsdann darauf hingewiesen, dass der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes mit dem der Ausdehnung der Gase nahe zusammenfällt, so dass der Widerstand nahezu proportional der absoluten Temperatur ansteigt. Später sind von anderen Forschern ähnliche Messungen zahlreich angestellt worden, aus denen sich ergiebt, dass die erwähnte Regelmässigkeit mit ungefähr derselben Annäherung gilt, wie das Gesetz von Dulong und Petit. Das Eisen macht eine Ausnahme, die indessen durch seine magnetischen Eigenschaften, vielleicht auch durch die nicht vollkommene Reinheit der Proben ihre Erklärung finden möchte.

4. **Legierungen.**[2]) Die Metallgemenge zerfallen in Bezug auf ihre elektrische Leitfähigkeit in zwei wohlunterschiedene Gruppen. Legiert man Blei, Zinn, Cadmium und Zink mit einander, so verhalten sich die Legierungen wie blosse mechanische Gemenge; die Leitfähigkeit ist so gross, als wenn statt des Drahtes der Mischung zwei gleich lange Drähte aus den Bestandteilen die Leitung vermittelten, deren Querschnitte in Summa dem Querschnitt der Legierung gleich sind und sich wie die Gemenganteile verhalten.

Wird dagegen eines der genannten Metalle mit Wismuth, Quecksilber, Antimon, Platin, Palladium, Eisen, Aluminium, Natrium, Gold, Kupfer, Silber und Thallium legiert, so sinkt seine Leitfähigkeit schon bei einem ganz geringen Zusatz auf einen viel niedrigeren Wert herab, welcher häufig dem des zweiten Metalles nahe steht, und ändert sich bei weiterem Zusetzen des zweiten Metalles nur ziemlich wenig. Legierungen von Metallen der zweiten Gruppe unter einander zeigen nicht den Einfluss geringster Mengen, ihre Leitfähigkeit ist aber meist geringer, als die mittlere der Bestandteile.

Die Temperaturkoeffizienten der Legierungen sind viel kleiner als die der reinen Metalle.

5. **Beziehung zwischen Wärme- und Elektricitätsleitung.** Eine Andeutung von Forbes, dass die Metalle in Bezug auf ihre Leitfähigkeit

---

[1]) Pogg. 104, 1 und ib. 105, 148. 1858. [2]) Matthiessen u. Holzmann Pogg. 190. 1860. Matthiessen u. Vogt ib. 118, 431. 1863.



für Wärme und Elektricität sich in gleiche Reihen ordnen, war durch Wiedemann und Franz [1]) auf Grundlage einer Untersuchung der fraglichen beiden Eigenschaften zu einem wissenschaftlichen Ergebnis gemacht worden. Die von diesen Autoren erhaltenen Zahlen sind folgende:

	Wärme-leitung	Elektricitäts-leitung
Silber	100	100
Kupfer	73·2	79·3
Gold	53·2	58·5
Messing	23·6	21·5
Zinn	14·5	22·6
Eisen	11·9	13·0
Blei	8·4	10·7
Platin	8·4	10·3
Wismuth	1·8	1·9

Dieses Ergebnis wurde durch die oben erwähnten Versuche von Neumann zunächst bestätigt, ebenso durch Chandler Roberts. [2]) Dagegen fand F. Weber [3]) diese Beziehung nicht bestätigt. Er fand, dass das Verhältnis der beiden Leitvermögen nicht konstant ist, sondern von der spezifischen Wärme in dem Sinne abhängig ist, dass der Quotient des elektrischen in das Wärmeleitvermögen proportional der auf gleiche Volume bezogenen Wärmekapazität zunimmt. Der fragliche Quotient entspricht der Formel $\frac{K}{l} = 880 + 1365c$, wo c die auf das Volum bezogene Wärmekapazität, K das Leitvermögen für Wärme, l das für Elektricität ist. Dieselbe Beziehung, die zu Anfang für Kupfer, Messing, Zink, Silber, Cadmium und Zinn aufgestellt war, bewährte sich in der Folge noch für Blei, Woodsches Metall und Wismuth.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen stehen die, welche Kirchhoff und Hansemann [4]) erlangt haben. Sie fanden den fraglichen Quotienten beim Blei, Zinn, Zink und Kupfer konstant und nur beim Eisen, wo Störungen in der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nicht vermieden werden konnten, abweichend.

Auch L. Lorenz [5]) findet die Proportionalität zwischen beiden Leitvermögen annähernd bestätigt, so dass die Angelegenheit noch zweifelhaft bleibt. Bei wechselnder Temperatur ändert sich gleichfalls das Verhältnis und zwar annähernd proportional der absoluten Temperatur.

[1]) Pogg. 89, 497. 1853; ib. 95, 337. 1855; ib. 108, 405. 1859. [2]) Beibl. 3, 647 aus Phil. Mag. (5) 8, 551. 1879. [3]) Züricher Vierteljahrsschr. 1880, 184. [4]) Wied. 13, 417. 1881. [5]) Wied. 13, 598. 1881.

Neuntes Kapitel. Adsorption.

1. **Adsorption der Gase.** Mit dem Namen Adsorption wird auf Dubois-Reymonds Vorschlag ein Vorgang bezeichnet, der bei äusserer Ähnlichkeit mit der Gasabsorption in Flüssigkeiten doch fundamentale Verschiedenheiten dieser gegenüber zeigt. Es handelt sich um die Erscheinung, dass poröse Körper, namentlich Kohle, die Fähigkeit haben, Gase in grösserer oder geringerer Menge zu verdichten. Dieselbe ist von Fontana entdeckt und in der Folge von Morozzo,[1] Rouppe und Norden[2] und alsdann eingehend von Saussure[3] untersucht worden. Derselbe stellte folgende Punkte der Erscheinung fest.

Die Gase werden je nach ihrer Natur in sehr verschiedener Menge adsorbiert. So nahm Buchsbaumkohle auf:

	Volum
Ammoniak	90
Chlorwasserstoff	85
Schweflige Säure	65
Schwefelwasserstoff	55
Stickstoffoxydul	40
Kohlensäure	35
Äthylen	35
Kohlenoxyd	9·4
Sauerstoff	9·3
Stickstoff	7·5
Wasserstoff	1·75

Die Volumverminderung des Gases war in 36 Stunden vollendet, nur beim Sauerstoff dauerte sie viel länger, weil sich allmählich Kohlensäure bildete. Befeuchtet man die mit Gas gesättigte Kohle mit Wasser, so lässt sie einen erheblichen Teil des Gases fahren, wenn dieses nicht vom Wasser absorbiert wird.

Die Adsorption ist mit einer Wärmeentwickelung verbunden, welche um so grösser ist, je mehr Gas adsorbiert wird.

Das Gas entweicht teilweise im luftverdünnten, und ganz im luftleeren Raume. Dem Volum nach wird von verdünnten Gasen indessen viel mehr adsorbiert, dem Gewicht nach natürlich weniger, als in zusammengedrückten Gasen.

Gleiche Verdichtungserscheinungen zeigen sich bei allen porösen Stoffen. Saussure untersuchte eingehender Meerschaum, Klebschiefer von Menilmontant, Bergkork aus Tyrol und Holzasbest. Doch sind die von

[1]) Journ. de Phys. 23, 368; ib. 58, 380. [2]) Ann. de Chim. 34.
[3]) Gilb. 47, 113. 1814.



jedem dieser Stoffe verdichteten Mengen nicht proportional, wenn auch im allgemeinen die Gase den verschiedenen Stoffen gegenüber annähernd dieselbe Reihenfolge zeigen. Verdichtungserscheinungen wurden ferner nachgewiesen an Hydrophan, Quarz von Vauvert, Gips, schwammigem Kalkstein, verschiedenen Hölzern, Seide, Wolle etc.

Die Grösse der Adsorption hängt nicht von der Natur des festen Körpers, sondern nur von seiner Beschaffenheit ab. Gepulverte Kohle adsorbiert weniger als solche in Stücken, grossporige weniger als dichte; Graphit aber adsorbiert gar nicht merklich, auch nicht in gepulvertem Zustande.

Die Natur des Gases ist auf die Grösse der Adsorption insofern von Einfluss, als entschieden die leicht kondensierbaren Gase am reichlichsten adsorbiert werden.

Ist eine Kohle mit einem Gase gesättigt, so lässt sie einen Teil desselben austreten, wenn sie in ein anderes Gas gebracht wird, bis ein stationärer Zustand eintritt, welcher von dem Verhältnis beider Gase bestimmt wird. Die gleichzeitige Verdichtung zweier Gase beträgt häufig mehr, als die Summe der Einzelwirkungen betragen würde, so bei Sauerstoff und Wasserstoff, bei Kohlensäure oder Stickstoff und Sauerstoff, bei Wasserstoff und Stickstoff. Indessen konnte Saussure die Behauptung von Rouppe und Norden, dass sich im ersten Falle die beiden Gase zu Wasser verbinden, nicht bestätigen.

2. **Weitere Versuche.** Gegenüber den grundlegenden Versuchen von Saussure enthält eine ganze Reihe späterer Forschungen keinen wesentlichen Fortschritt. So hat Smith[1]) Beobachtungen über die Adsorption von Sauerstoff-Stickstoff und Sauerstoff-Wasserstoffgemengen mitgeteilt, deren Eigentümlichkeiten wohl wesentlich auf die gleichzeitige langsame Oxydation des Kohlenstoffes zurückzuführen sind.

Sehr ausgedehnte Versuche liegen von Hunter[2]) vor, aus denen indessen wesentliches kaum zu entnehmen ist. Er fand, dass selbst zwischen den von verschiedenen Kohlearten adsorbierten Gasmengen keine Proportionalität herrscht. Die Versuche wurden auf Dämpfe ausgedehnt, bei denen der Gleichgewichtszustand sich viel schneller, meist schon nach einer Stunde einstellte; als fester Körper diente Kokosnusskohle, welche sich am geeignetsten für den Zweck erwiesen hatte. Bei dem gänzlichen Mangel gesetzmässiger Beziehungen lässt sich mit dem reichlichen Beobachtungsmaterial nichts anfangen.

---

[1]) L. A. Suppl. 2, 262. 1863. [2]) Phil. Mag. (4) 25, 364. 1863; ib. (4) 29, 116. 1865. J. Chem. Soc. (2) 3, 285. 1865; ib. (2) 5, 160. 1867; ib. 6, 186. 1868; ib. 8, 73. 1870; ib. 9, 769. 1871; ib. 10, 649. 1872.

Auch der Einfluss der Temperatur auf die adsorbierten Mengen wurde untersucht, doch mit so eigentümlichen Resultaten, dass ich von ihrer Mitteilung abstehe.

Die Untersuchungen von Blumtritt,[1]) bei welchen die aus allerlei Bodenbestandteilen, Mineralien u. s. w. durch Erhitzen austreibbaren Gase bestimmt wurden, lassen sich gleichfalls nicht in allgemeiner Weise verwerten.

Erst eine Arbeit von P. Chappuis[2]) liess den Gang der fraglichen Erscheinungen in etwas umfänglicherer Weise erkennen. Zunächst prüfte derselbe die Mitteilung von Saussure, dass gepulverte Kohle weniger Gas adsorbiere, als Kohle in Stücken; er erhielt bei einem Versuch mit Kohlensäure ein entgegengesetztes Resultat.

	Druck	Temper.	adsorb. Menge
Kohle in Stücken	25·02 km	20° 2	6·71
Kohle in Pulverform	25·04 „	20° 9	6·79

Die gepulverte Kohle hatte trotz der höheren Temperatur etwas mehr Kohlensäure adsorbiert, als die unverkleinerte.

Alsdann wurde die von einer bestimmten Kohlenmenge bei 0° unter verschiedenem Druck, welcher von 0·113 bis 76·3 cm sich änderte, bestimmt. Trägt man in ein rechtwinkliges Koordinatensystem die adsorbierten Gasmengen als Abscissen, die entsprechenden Drucke als Ordinaten auf, so erhält man eine Kurve, welche anfangs langsam, später schneller aufsteigt, entsprechend dem von Saussure aufgestellten Satz, dass die Adsorption langsamer zunimmt, als der Druck. Ich gebe die entsprechenden Zahlen nicht wieder, da sie zu quantitativen Gesetzen nicht geführt haben.

Eine andere Versuchsreihe bezog sich auf den Einfluss der Temperatur auf die adsorbierte Gasmenge. Dieser zeigte sich sehr stark; um eine Anschauung davon zu geben, teile ich die nachstehende Tabelle für den Druck von 74·2 cm mit:

Temp.	Adsorption	Temp.	Adsorption
0°	1156·6	44° 41	574·4
14° 94	940·3	54° 63	477·9
25° 05	800·8	62° 59	412·0
36° 06	665·3	70° 92	347·7

Die adsorbierten Gasmengen nehmen anfangs schnell, später merklich langsamer ab.

Ähnliche messende Versuche stellten nahezu gleichzeitig Joulin[3]) und

[1]) J. pr. Ch. 98, 418. 1867. [2]) Wied. 12, 161. 1861. [3]) A. ch. ph. (5) 12, 398. 1881.



Kayser[1]) an. Ersterer arbeitete mit Kohle von Faulbaumholz (Rhamnus frangula) und untersuchte die Adsorption von Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak bei Drucken von 6 bis 250 cm Quecksilber und Temperaturen zwischen — 17° und + 250°. Seine Resultate sind folgende.

Vom Stickstoff werden bei konstanter Temperatur Mengen adsorbiert, welche dem Drucke nahezu proportional sind.

Aus den Belegzahlen gebe ich folgende, für 0° gültigen wieder:

Druck	Adsorb. Menge	Verhältnis
12·5	5·29	0·424
24·65	14·48	0·587
48·65	28·36	0·583
75·00	46·98	0·626
178·5	103·24	0·578

Die Isothermen[2]) sind somit annähernd Gerade, die aber nicht genau durch den Anfangspunkt zu gehen scheinen. Bei konstantem Druck und wechselnder Temperatur nimmt die Adsorption schnell ab. In einem Koordinatensystem, dessen Abscissen Temperaturen, dessen Ordinaten die adsorbierten Mengen sind, erscheinen die Isobaren als gekrümmte Kurven, konvex gegen den Anfangspunkt und nach der Temperaturaxe asymptotisch verlaufend.

Die Zeitdauer der Sättigung betrug zwischen 5 und 25 Minuten. Mit Sauerstoff und Wasserstoff sind ähnliche Resultate erhalten worden. Die Adsorption war beim ersteren grösser, beim letzteren viel kleiner, als beim Stickstoff.

Bei der Kohlensäure zeigten sich andere Verhältnisse. Die Isothermen sind nach der Abscissenaxe konkav, indem die adsorbierten Mengen bei schwachen Drucken viel schneller wachsen als der Druck; hat dieser eine gewisse Grösse erreicht, so erfolgt das weitere Wachstum der adsorbierten Mengen nahe proportional dem Druck.

Letztere Periode tritt um so früher ein, je höher die Temperatur, je kleiner also die bei gleichem Druck adsorbierte Menge ist.

Die Isobaren verhalten sich ähnlich, wie beim Stickstoff. Die Zeitdauer der Sättigung ist viel grösser, 15 bis 150 Minuten.

Für das Ammoniak gelten ganz ähnliche Beziehungen.

Die Adsorption gemengter Gase ist ein viel komplizierteres Phänomen. Vor allen Dingen macht sich eine grosse Langsamkeit der Sättigung geltend, namentlich, wenn Gemenge von leicht und schwer kondensierbaren

[1]) Wied. 12, 526. 1881. [2]) Abscissen Drucke, Ordinaten die adsorbierten Mengen.



Gasen, wie Stickstoff und Kohlensäure vorliegen. Die adsorbierten Gase stehen nicht im Verhältnis, wie in der ursprünglichen Gasmenge, und die Erscheinungen machen den Eindruck, als ob sie unter denselben Gesetzen stehen, wie die Absorption gemengter Gase in Flüssigkeiten (S. 340), denen ja auch die für einfache Gase mitgeteilten Absorptionsgesetze entsprechen. So lassen sich namentlich Verdrängungs- und Austauschungserscheinungen erkennen; Joulin hat insbesondere nachgewiesen, dass, wenn eine gegebene Menge Kohle mit bestimmten Mengen verschiedener Gase zusammengebracht wird, die schliesslich adsorbierten Anteile von der Reihenfolge der Einwirkung unabhängig sind.

Die Gegenwart von Wasserdampf ändert wenig an der Adsorption der Kohlensäure; Ätherdampf drückt sie dagegen auf die Hälfte herab. Die Gleichgewichtszustände mit Gasgemengen werden durch Zutritt von Dämpfen, wie natürlich, sofort erheblich geändert.

Auch mit Wasser benetzte Kohle adsorbiert Stickstoff und Sauerstoff fast ungeändert, Kohlensäure dagegen viel weniger: die Hälfte, wenn die Benetzung mit Wasser oder Alkohol erfolgte, ein Fünftel bei Äther und Schwefelkohlenstoff.

Die Versuche Kaysers mit Kohle blieben fragmentarisch, da Joulins Experimente inzwischen veröffentlicht wurden. Ich teile aus seiner Arbeit nur mit, dass er die bei gleicher Temperatur und verschiedenem Druck adsorbierten Mengen durch Formeln von der Gestalt $v = a - b \lg p$, wo v das adsorbierte Volum,[1] p der Druck und a und b Konstanten sind, mit erträglicher Genauigkeit darstellt. Bei anderer Temperatur erhalten beide Konstanten andere Werte, doch bleiben sie, was Kayser nicht bemerkt hat, sogar bei verschiedenen Gasen annähernd proportional. Ich setze die Formeln für Kohlensäure, schweflige Säure und Wasserstoff her; die für Luft unterdrücke ich, da diese kein homogenes Gas ist.

			a : b
Kohlensäure bei	19°	$v = 90 \cdot 08 - 24 \cdot 73 \lg p$	3·64
„ „	12°	$100 \cdot 70 - 27 \cdot 20 \lg p$	3·71
Schweflige Säure bei	19°	$42 \cdot 61 - 11 \cdot 13 \lg p$	3·83
Wasserstoff bei	14°	$6 \cdot 036 - 1 \cdot 500 \lg p$	4·02

Es wäre von nicht geringem Interesse, die hier angedeutete Gesetzmässigkeit weiter zu verfolgen. Dass eine solche vorliegt, scheint bei der geringen Änderung der Verhältniszahl sehr wahrscheinlich, da die adsorbierten Gasmengen selbst sich wie 16:1 ändern. Die Adsorption würde

[1]) Das Volum ist auf 0° und den jedesmaligen Druck, nicht auf 76 cm reduziert, daher nehmen die Zahlen mit steigendem Drucke ab.



alsdann durch eine einzige Konstante bestimmt werden, was ihre Erforschung wesentlich erleichtern müsste.

3. **Glasoberflächen.** Die Kohle ist mit Vorliebe zu Adsorptionsversuchen benutzt worden, weil bei ihr die Erscheinungen besonders stark auftreten. Sie hat aber den Nachteil, dass die Grösse der wirksamen Oberfläche, an welcher die Adsorption stattfindet, keiner Messung zugänglich ist.

G. Magnus[1]) hat zuerst einen Versuch angestellt, die Beziehung zwischen der Oberfläche und der adsorbierten Gasmenge zu bestimmen. Indem er in seinem Luftthermometer einmal ein gewöhnliches Gefäss, sodann aber ein Gefäss anwandte, welches eine grosse Zahl dünner Glasstäbchen enthielt, bestimmte er in beiden die Ausdehnung der schwefligen Säure zwischen 0° und 100°. Er erhielt beim zweiten Versuch eine grössere Zahl, deren Unterschied gegen die frühere die Menge des Gases zu messen gestattete, welche sich zwischen 0° und 100° von der Oberfläche der freien Glasstäbe losgelöst hatte. Das Ergebnis war, dass jeder Quadratcentimeter Oberfläche 0·0008 cbcm schweflige Säure abgegeben hatte.

Der Versuch wurde von P. Chappuis[2]) erweitert, indem derselbe viel feinere Glasfäden anwendete, die Temperatur auf 180° steigerte und mit verschiedenen Gasen arbeitete. Das Resultat war, dass zwischen 0° und 180° von je einem Quadratcentimeter Oberfläche abgegeben wurden:

Wasserstoff	0·000027 kbcm
Luft	0·000035 „
Schweflige Säure	0·000059 „
Ammoniak	0·000083 „

Zwischen 0° und 100° betrug die Abgabe bei Ammoniak 0·000039. Die Zahlen sind ziemlich unsicher.

Indessen erwiesen sich alsbald die Verhältnisse viel verwickelter, als sich zuerst absehen liess. H. Kayser[3]) suchte zunächst festzustellen, ob die Adsorption proportional der Oberfläche wachse. Versuche mit Ammoniak in Gefässen, die mit Fäden aus gesponnenem Glase gefüllt waren, gaben ganz unverständliche Resultate: die Adsorption war weder der Oberfläche proportional, noch hing sie in gleicher Weise vom Druck ab, ja bei wiederholten Versuchen mit derselben Füllung von Glasfäden wurden ganz verschiedene Adsorptionen bei gleichem Druck gemessen. Wahrscheinlich hat die Lage der Fäden zu einander und die dadurch bedingte Grösse und Form der kapillaren Zwischenräume zwischen ihnen einen

---

[1]) Pogg. 89, 604. 1853. [2]) Wied. 8, 1 und 673. 1879. [3]) Wied. 14, 450. 1881.

entscheidenden Einfluss, welcher bei jeder Erschütterung und entsprechenden Lagenänderung andere Werte erhielt.

Viel besser stimmten die Zahlen bei Versuchen mit Glaspulver überein, doch ist hier die Grösse der Oberfläche wieder unbestimmbar. Zu diesen Schwierigkeiten trat eine weitere. Bunsen[1]) experimentierte gleichfalls mit Glasfäden, benutzte aber als Gas Kohlensäure, indem er zunächst zu bestimmen unternahm, nach welcher Zeit der Endzustand erreicht war. Das Ergebnis war, dass sich derselbe gar nicht abwarten liess. Bunsens Resultate sind:

a) Ein stationärer Zustand der Gasverdichtung wird keineswegs nach wenigen Stunden oder Tagen, sondern nicht einmal nach mehreren Jahren erreicht.

b) Während der dreijährigen Dauer des Versuches fand trotz der instantanen und allmählichen Druck- und Temperaturänderungen niemals eine bemerkbare Loslösung der an der Glasoberfläche verdichteten Kohlensäure statt.

c) Plötzliche Änderungen des Druckes lassen keine Veränderung im stetigen Verlaufe der Gasverdichtung erkennen.

d) Innerhalb eines Temperaturintervalles von $+23^0$ bis $-0^0 8$ erfolgt mit steigender Temperatur eine Beschleunigung, mit abnehmender eine Verzögerung der Gasverdichtung.

e) Die 13628 Quadratmeter grosse Oberfläche hatte aufgenommen:

im ersten Jahre 42·91 cbcm
im zweiten Jahre 15·03 cbcm
im dritten Jahre 12·04 cbcm.

Bunsen diskutiert die Möglichkeit, dass es sich hier gar nicht um Adsorptionserscheinungen, sondern um chemische Vorgänge handeln könne, kommt aber zum Schluss, dass diese Vermutung unannehmbar ist. Dagegen scheint ihm eine langsame Diffusion der Kohlensäure in die Glasmasse hinein denkbar. Luft zeigt gegen Glas ein ähnliches Verhalten, während mit Kohle und ähnlichen porösen Stoffen sich nach verhältnismässig kurzer Zeit stationäre Zustände erreichen lassen.

An diese Beobachtung hat sich eine Polemik zwischen Bunsen und Kayser geknüpft, welche noch nicht zum Abschluss gebracht ist.

5. **Allgemeines über die Adsorptionserscheinungen.** Das Phänomen der Adsorption der Gase ist ein sehr verbreitetes und macht sich qualitativ überall geltend. Jedem Chemiker ist bekannt, dass ein frisch geglühter Tiegel nach dem Erkalten um einige Milligramm an Gewicht

---

[1]) Wied. 20, 545. 1883.

zunimmt, und jedem Physiker, wie schwer die letzten Spuren Luft aus einem Barometer zu entfernen sind. Seit man in dem Licht des elektrischen Funkens, der ein sehr verdünntes Gas durchsetzt, ein ausserordentlich scharfes Kennzeichen für das Vorhandensein geringster Gasmengen gefunden hat, ist man in der Lage, über die fast unüberwindliche Zähigkeit, mit welcher die letzten Luftteilchen an den Oberflächen fester Körper haften, eine Anschauung zu gewinnen.

Sucht man sich theoretische Rechenschaft von dem Wesen der Adsorptionserscheinungen zu geben, so ist zunächst daran festzuhalten, dass es sich hier um wohlcharakterisierte Oberflächenwirkungen handelt. Es sind unzweifelhaft dieselben Kräfte, welche bei der Berührung zwischen festen und flüssigen Körpern in vielen Fällen Benetzung hervorbringen, auch zwischen festen Körpern und Gasen thätig und bedingen die Adsorptionserscheinungen. Indessen werden diese überall dort, wo die Oberflächen nicht frei liegen, sondern mit einander kapillare Zwischenräume bilden, von der Grösse der letzteren stark beeinflusst werden.

Insbesondere für Gase, welche unter den obwaltenden Temperaturverhältnissen im flüssigen Zustande existieren können, wird der letzterwähnte Umstand von Belang werden. W. Thomson hat gezeigt,[1]) dass von einer kapillaren Flüssigkeitsoberfläche der Dampfdruck in dem Masse geringer ist, als die Fläche stärker konkav gekrümmt ist. In porösen Körpern mit kapillaren Zwischenräumen wird also Flüssigkeit unter Drucken existieren können, unter welchen sie bei ebener Begrenzung verdampfen müsste. Die Erscheinung zeigt sich namentlich bei der Kohle sehr deutlich; von den Beobachtern der Adsorptionserscheinungen erwähnen mehrere die überraschend grossen Wassermengen, welche die lufttrockene Kohle beim Glühen entweichen lässt.

Wird nun ein leicht kondensierbares Gas zum Teil in derartigen Zwischenräumen verdichtet, so wird von der Form der Zwischenräume der Druck bestimmt werden, Sind diese nahezu parallelwandig, so wird verhältnissmässig viel Gas verdichtet werden müssen, ehe eine erhebliche Abnahme der Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche erreicht wird; sind dagegen die Begrenzungsflächen stark gegen einander geneigt, so wächst der Druck viel schneller. Vielleicht lassen sich durch diese Überlegungen die widerspruchsvollen Resultate zum Teil erklären, über welche oben berichtet worden ist.

Für die Gase, deren kritische Temperatur tief gelegen ist, gelten diese Vorstellungen nicht. Bei ihnen macht sich die Oberflächenwirkung

---

[1]) Maxwell, Theorie d. Wärme. Deutsche Ausg. Braunschw. 1878. S. 325.

in einfacherer Form geltend. Man kann sich denken, dass die Molekeln von dem festen Körper zurückgehalten werden, vielleicht auch, dass sie zwischen den Vorsprüngen desselben einige Zeit hin und hergeworfen werden, bevor sie die Oberfläche verlassen. So lange sie aber in diesem Zustande verweilen, tragen sie nichts zum Drucke bei. Auch ist ersichtlich, dass bei niedrigerer Temperatur die verminderte Energie der Bewegung dies Anhaften befördern muss. Von F. Weber[1] war behauptet worden, dass die adsorbierte Menge verschiedener Gase proportional den Quadratwurzeln aus den Dichten, also umgekehrt proportional den Molekulargeschwindigkeiten seien, und O. E. Meyer[2] hat eine Theorie entwickelt, welche aus Vorstellungen, wie sie eben dargelegt wurden, diese Beziehung erklären soll, doch hat sich die Behauptung Webers nicht bewährt.

Fragt man schliesslich nach der Natur der Kräfte, welche diese Wirkungen erzeugen, so scheint so viel sicher, dass es dieselben Kräfte sind, welche den Zusammenhang der Teile des festen Körpers bewirken, und welche an freien Oberflächen eine Resultierende nach innen ergeben müssen. Dieselben Kräfte bewirken die Adhäsions- und Benetzungsphänomene und ermöglichen damit gewisse Kapillarerscheinungen. Ob sie aber mit der allgemeinen Gravitation identisch sind, muss dahingestellt bleiben, scheint aber wegen der Grösse der fraglichen Kräfte mindestens zweifelhaft.

5. **Adsorption der Flüssigkeiten.** Unmittelbar an die eben dargelegten Thatsachen und Betrachtungen schliessen sich die Erscheinungen, welche durch die Adsorption der Flüssigkeiten hervorgebracht werden. Dass eine solche stattfindet, geht, wie erwähnt, schon aus der Thatsache der Benetzung hervor. Von Pouillet[3] ist ferner gezeigt worden, dass die Benetzung poröser Körper mit namhafter Wärmeentwickelung, der Verdichtungsarbeit entsprechend, verbunden ist. Auch durch Gewichtsvermehrung kann man die Adsorption wahrnehmen. Zwar beruhen die entsprechenden Angaben von Wilhelmy[4] auf Irrtum, wie neulich von Röntgen[5] gezeigt worden ist, wohl aber sind die Beobachtungen von G. Rose[6] über die Zunahme der spezifischen Gewichte pulverförmiger Körper mit der Feinheit der Zerteilung als Beweise für die Wirksamkeit der Adsorption der Flüssigkeiten durch feste Körper anzusehen. Rose fand z. B. das spezifische Gewicht des Goldes:

---

[1]) O. E. Meyer, Theorie der Gase. Breslau 1877. S. 309. [2]) ib.
[3]) A. ch. ph. 20, 141. 1822. [4]) Pogg. 119, 177. 1863 u. ff. [5]) Wied 3, 321. 1878. [6]) Pogg. 73, 1. 1848; ib. 75, 403. 1848.

Geschmolzen und gepresst	19·33
Mit Eisenvitriol gefällt	19·55 bis 20·71
Mit Oxalsäure gefällt	19·49

Mit Eisenvitriol wurde das Gold als feinstes Pulver erhalten, mit Oxalsäure in Form von Blättchen.

Ebenso gab reiner Schwerspat in Stücken 4·48, gefällter schwefelsaurer Baryt dagegen 4·521 und 4·535. Durch Feinreiben des Schwerspats konnte dagegen nur eine unbedeutende Erhöhung des scheinbaren spezifischen Gewichtes bewirkt werden.

Messende Versuche über die Grösse der Adsorption von Flüssigkeiten an Flächen von bekannter Grösse sind noch nicht angestellt worden.

6. **Adsorption gelöster Stoffe.** Lowitz bemerkte im Jahre 1791, dass Holzkohle die Fähigkeit hat, gefärbte Flüssigkeiten farblos zu machen. Dass diese Fähigkeit der tierischen Kohle in weit höherem Masse zukomme, machte Figuier, Professor der Chemie in Montpellier, 1810 bekannt und alsbald wurde diese Eigenschaft in den Zuckerfabriken zur Entfärbung der Sirupe technisch verwertet. Die pharmazeutische Gesellschaft zu Paris schrieb einen Preis für die beste Untersuchung über die fragliche Erscheinung aus, welchen Bussy erhielt, während der zweite Preis Payen zuerkannt wurde.

Durch die Arbeiten der Genannten wurde festgestellt,[1]) dass die Wirkung der Kohle keine chemisch zersetzende sei, die färbenden Stoffe schlagen sich auf der Oberfläche nieder, lassen sich aber durch geeignete Mittel wieder entfernen. Die entfärbende Fähigkeit der Kohle hängt ganz und gar von ihrer Zerteilung ab, man kann aus jedem Material durch Verkohlen ein wirksames Produkt erhalten, wenn man dafür sorgt, dass die entstehende Kohle fein zerteilt bleibt. Als bestes Mittel zu diesem Zweck bewähren sich die kohlensauren Alkalien, doch kann man auch mit Nutzen Thon verwenden.

Das hauptsächliche Interesse war zunächst auf den praktischen Zweck der Entfärbung gerichtet. Doch bemerkte schon Payen,[2]) dass die Kohle ausser den Farbstoffen noch den Kalk aus den Lösungen entfernte. Graham[3]) stellte alsdann fest, dass diese Eigenschaft eine ganz allgemeine sei, indem die Lösungen zahlreicher Metallsalze, wie Bleinitrat, Bleiacetat, Brechweinstein, Kupfersulfat, Kupferammoniumsulfat, Silbernitrat, Chlorsilber in Ammoniak, Bleioxyd in Kalilauge, Zinkoxyd in Kalilauge, durch Kohle so weit von ihrem Metallgehalt befreit werden können,

---

[1]) Berzelius Jahresber. 3, 173. 1824. [2]) A. ch. ph. 21, 215. 1822.
[3]) Pogg. 19, 139. 1830.

dass die gewöhnlichen Reagentien keine Spur der Metalle mehr anzeigen. Dabei fanden chemische Reaktionen statt, z. B. liess die mit Silbernitrat behandelte Kohle Flitter von metallischem Silber erkennen, doch konnte aus der Kohle durch heisses Wasser auch noch unveränderte Substanz ausgezogen werden. Gegen Jod und Chlor erwies sich die Kohle als äusserst wirksam, gegen arsenige Säure dagegen nur in sehr geringem Grade. Weppen[1]) erweiterte diese Versuche und bemerkte dabei, dass die Salze häufig nicht unzersetzt aufgenommen wurden, sondern dass die Wirkung der Kohle sich wesentlich auf die Basen erstreckte, so dass die Flüssigkeiten bald nach dem Zusatz der Kohle sauer zu reagieren anfingen, so namentlich bei schwefelsaurem Eisenoxydul und Sublimat.

Höchst eigentümliche Verhältnisse beobachtete Weppen bei Versuchen mit solcher Kohle, welche bereits zu Fällungen gedient hatte. So adsorbierte Kohle, welche Sublimat aufgenommen hatte, noch Kupfervitriol, sodann Eisenvitriol, und war alsdann im stande wieder Kupfervitriol und Sublimat viel reichlicher aufzunehmen, als im reinen Zustande.

Weitere Versuche von Esprit[2]), Guthe[3]) und Harms[4]) haben zu den vorhandenen Thatsachen nichts Wesentliches hinzugefügt. Von etwas mehr Bedeutung sind die Versuche von Filhol[5]), welcher die schon früher gemachte Bemerkung, dass zahlreichen anderen Körpern ein ähnliches Entfärbungsvermögen zu eigen ist, wie der Kohle, wenn auch nicht in so hohem Grade, messend zu verfolgen suchte. Er behandelte seine Versuchsflüssigkeiten mit einem Zehntel ihres Gewichtes des fraglichen festen Stoffes und verglich in einem Kolorimeter von Collardeau die Färbung der Flüssigkeit mit der der ursprünglichen, indem er die Dicke der letzteren so lange verminderte, bis beide in der Durchsicht gleich aussahen. Es hat kein Interesse, die zahlreichen Tabellen der Arbeit hier wiederzugeben, da die erhaltenen Zahlen ganz vom Zustande der Zerteilung des untersuchten Körpers abhängen; ausserdem ändert sich das Verhältnis je nach der Natur des adsorbierten Farbstoffes.

7. **Trennungswirkungen durch Papier.** In das gleiche Gebiet gehören die Versuche Schönbeins[6]), aus Lösungen durch Aufsaugenlassen in Papier die gelösten Stoffe abzuscheiden. Er liess einen Streifen aus weissem ungeleimten Papier von 8 Zoll Länge und 1 Zoll Breite eine Linie tief z. B. in Kalilösung tauchen, bis die Benetzung einen Zoll hoch gegangen war. Als dann die benetzte Stelle in Curcumatinktur getaucht

---

[1]) L. A. 55, 241. 1845. ib. 59, 354. 1846. [2]) J. pr. Ch. 48, 424. 1849.
[3]) Archiv d. Pharm. 119, 131. 1849. [4]) ib. 119, 121. 1849. [5]) A. ch. ph. (3) 35, 206. 1852. [6]) Pogg. 114, 275. 1861.

wurde, färbten sich nur die unteren 7 Zehntel des Papiers braunrot, die übrigen 3 Zehntel gelb; das Kali war also nicht so weit gegangen, wie das Wasser. Ähnlich verhielt sich Natron, während Baryt und noch mehr Strontium und Kalk viel vollständiger zurückgehalten wurden. Auch Säuren zeigten ein ähnliches Verhalten. Schwefelsäure war auf 0·8 der Länge nachzuweisen, Salpetersäure auf 0·5, Salzsäure auf 0·7, dagegen war Phosphorsäure nicht zurückgehalten worden und zeigte ihre Reaktion über das ganze benetzte Feld.

Eine Lösung von Jodkalium, welche Kali enthielt, liess beim Aufsaugen das letztere nur bis zur Mitte, Jodkalium dagegen bis dicht zum Rande der benetzten Fläche aufsteigen. Ebenso blieb aus jodhaltiger Jodkaliumlösung das Jod im unteren Drittel zurück. Desgleichen liessen sich sehr anschauliche Trennungswirkungen an Lakmustinktur, die durch Säuren gerötet war, beobachten. Ist der Säureüberschuss nur gering, so erhält man über dem unteren roten Teile ein blaues Feld.

Schönbein erklärt die beobachteten Wirkungen für solche der „Haarröhrchenanziehung“ oder Kapillarität, doch ist wohl keinem Zweifel unterworfen, dass es sich hier um Wirkungen gleicher Art, wie die oben an der Tierkohle geschilderten, handelt. Es sind Adsorptionsvorgänge, welche die Scheidungen veranlassen, die Kapillarität macht sich nur beim Transporte der geschiedenen Anteile geltend.

Einige neuere Arbeiten über die gleichen Erscheinungen haben die Kenntnis der Gesetze derselben nicht gefördert. Zum Teil waren sie auf rein praktische Zwecke gerichtet, zum Teil ausschliesslich qualitativer Natur, so dass ich darauf verzichten darf, sie hier anzuführen.

8. **Gesetze der Adsorption gelöster Stoffe.** Der Verfasser hat durch einige Versuche, welche nicht veröffentlicht worden sind, sich überzeugt, dass quantitative Gesetze der Adsorptionserscheinungen gelöster Stoffe allerdings vorhanden sind. Wenn man eine verdünnte Lösung, z. B. von Salzsäure, einige Zeit mit reiner Knochenkohle digeriert, so stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen der Kohle und der Lösung her, welcher sich nicht ändert, wenn man von der Lösung oder von der Kohle beliebige Mengen entfernt; derselbe ist also nur von dem Verhältnisse des Gehaltes der Lösung zum Gehalte der Kohle bedingt, wenn man unter letzterem das Verhältnis zwischen der Kohle und der adsorbierten Salzsäure versteht. Auf Zusatz von Wasser lässt die Kohle sofort einen Teil der adsorbierten Substanz entweichen und es stellt sich ein neues, unveränderliches Gleichgewicht in wenigen Minuten her. Es gelingt leicht, eine gegebene Menge Kohle so gleichförmig zu erhalten, dass die Versuche auf Bruchteile von Prozenten stimmen.

Einige Versuchsreihen, vom Verfasser und unter dessen Leitung von A. Kelberin durch successiven Zusatz von steigenden Wassermengen zu gleichen Kohleproben, die mit gleichbleibenden Mengen einer konzentrierten Lösung verschiedener Stoffe benetzt waren, durchgeführt, gaben im allgemeinen dasselbe Bild. Trägt man die Wassermengen als Abscissen, die adsorbierten Mengen als Ordinaten in ein rechtwinkeliges Koordinatensystem, so erscheint die resultierende Kurve von annähernd hyperbolischer Form.

Die Kurven laufen je nach der Natur des adsorbierten Stoffes verschieden stark gekrümmt; eine Beziehung zwischen den unter sonst gleichen Umständen adsorbierten Mengen verschiedener Stoffe zu anderen Eigenschaften derselben hat sich dabei nicht entdecken lassen. Doch ist die Möglichkeit, die Erscheinungen in quantitative Gesetze zu fassen, durch die Konstanz der Versuchsergebnisse unzweifelhaft festgestellt.

Die beschriebenen Erscheinungen sind in ihrer Gesamtheit von grösster Bedeutung, da sie einen vollkommenen Übergang mechanischer Vorgänge zu chemischen darstellen. Eine grosse Anzahl technisch wichtiger Prozeduren, namentlich in der Färberei, hängt von ihnen ab, und die eigentümliche Fähigkeit der Ackererde, gewisse Stoffe aus ihren Lösungen niederzuschlagen, ist, wenn auch sicher nicht ausschliesslich, doch zu einem grossen Teile von den Adsorptionsverhältnissen abhängig. Die quantitativen Gesetze, soweit sich solche haben erkennen lassen, erinnern lebhaft an entsprechende Gesetze der durch chemische Verwandtschaft hervorgebrachten Wirkungen, und wenn auch vielleicht die oben erwähnten Trennungen von Salzen in Säure und Basis durch Kohle keine eigentlichen chemischen Zerlegungen sind, sondern ähnlich wie die scheinbaren chemischen Wirkungen der Diffusion sich werden erklären lassen, so sind doch andererseits mehr als bloss äussere Analogien vorhanden. J. van Bemmelen [1]) hat über die Bindung gelöster Stoffe durch Kieselsäure, Zinnsäure, Mangandioxyd u. s. w. eine Reihe beachtenswerter Beobachtungen veröffentlicht, denen gegenüber man beständig im Zweifel ist, ob man es mit chemischen oder mechanischen Vorgängen zu thun hat. Einerseits sind die Gesetze für die Bindung von Säuren, Basen und Salzen ganz dieselben, welche oben für die Adsorption gelöster Stoffe durch Kohle mitgeteilt wurden, andererseits finden aber so energische Trennungswirkungen statt — Mangandioxydhydrat zerlegt Chlorkalium, schwefelsaures und salpetersaures Kali, um das Kali aufzunehmen —, dass man die Annahme chemischer Vorgänge nicht umgehen kann. Für letztere spricht auch eine

[1]) J. pr. Ch. 23, 324. 1881.

auswählende Thätigkeit, indem die verschiedenen Dioxyde verschieden stark wirken, wobei die Intensität ihrer Wirkung wesentlich durch den Hydratationszustand bedingt wird; im Gegensatze dazu erstreckt sich wieder die Wirkung nicht ausschliesslich auf chemische Verbindungen bestimmten Charakters, sondern je nach Umständen werden Säuren, Basen und Neutralsalze aufgenommen.

Ich wiederhole, dass die Erforschung dieser Beziehungen, zunächst an Kohle und Platinpulver, bei welchen chemische Wirkungen ausgeschlossen sind, das allerhöchste Interesse beansprucht. Es sei bemerkt, dass die Gleichgewichtszustände sich leicht und schnell herstellen lassen, wenn man den festen Körper zunächst mit einer konzentrierten Lösung des zu untersuchenden Stoffes behandelt, und alsdann durch Zusatz von Wasser die gewünschte Verdünnung herstellt, so dass der feste Körper zu Anfang stärker gesättigt ist, als zum Schlusse des Versuches. Verfährt man dagegen umgekehrt, dass man die Flüssigkeit in dem beabsichtigten Verdünnungszustande mit der Kohle behandelt, so kann man Tage warten, bis der Ausgleich sich eingestellt hat. Forschungen der angedeuteten Art werden vielleicht einst berufen sein, Material zu einer mechanischen Theorie der chemischen Affinität zu liefern, denn die beschriebenen Thatsachen sind unzweifelhafte Beispiele mechanischer Affinität.

Fünftes Buch.

Systematik.

Erstes Kapitel. Die Wahl der Atomgewichte.

1. **Die Wahl der Atomgewichte.** Am Anfange dieses Werkes ist hervorgehoben worden, dass durch analytische Untersuchungen die Verbindungsgewichte elementarer Stoffe allerdings festgestellt werden können, nicht aber die Atomgewichte. Erstere sind Zahlen, welche von keiner theoretischen Voraussetzung abhängen; dass 35·453 Gewichtsteile Chlor sich mit 39·136 Teilen Kalium vereinigen, und die Verbindungsgewichte der genannten beiden Elemente durch die beiden Zahlen dargestellt werden können, unterliegt keinem Zweifel. Aber die Wahl eines bestimmten Wertes unter den möglichen Multiplen ist vom rein empirischen Standpunkte aus nur eine Sache der Übereinkunft, denn das Gesetz der Verbindungsgewichte sagt nur aus, dass diese im Vereine mit einfachen rationalen Faktoren die Gewichtsverhältnisse der chemischen Verbindungen bestimmen, giebt aber nicht den mindesten Anhalt für die Wahl der Faktoren; man könnte ebenso gut 17·727 als Verbindungsgewicht des Chlors oder 78·272 als das des Kaliums ansehen, und darf das eine dem anderen gegenüber nicht als richtiger, sondern nur als zweckmässiger bezeichnen.

Erst mit der Annahme einer Hypothese über die Ursache des Gesetzes der Verbindungsgewichte treten Gründe für die Wahl der Faktoren auf. Oben wurde dargelegt, wie die Hypothese einer atomistischen Konstitution der Materie im Vereine mit der Annahme, die Atome homogener Stoffe seien unter sich an Masse, Form und anderen Eigenschaften gleich, geeignet ist, das Gesetz der Verbindungsgewichte zu erklären. Auch konnte gezeigt werden, dass die Konsequenzen dieser Hypothese in bezug auf die Massenverhältnisse chemischer Verbindungen mit der Erfahrung so vollkommen übereinstimmen, dass nur die Grenze der Ge-

nauigkeit der letzteren eine Grenze für den Nachweis der Gültigkeit des Gesetzes bildet.

Die Atomtheorie in ihrer älteren Form, wie Dalton sie aufgestellt hatte, gab zunächst noch keinen Leitfaden für die Bestimmung der rationalen Faktoren; ein Zeugnis dafür sind die von den gegenwärtigen vielfach abweichenden Annahmen Daltons. Erst die Berücksichtigung anderweitiger Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen konnte im Vereine mit der Atomtheorie zu bestimmten Entscheidungen führen. Von solchen sind im Laufe der Zeit verschiedene in den Vordergrund getreten und haben mehrfach zu entgegengesetzten Schlussfolgerungen Anlass gegeben. In den vorangegangenen Kapiteln dieses Buches finden sich die erfahrungsmässigen Thatsachen hierzu; Aufgabe des gegenwärtigen Kapitels ist es, auf Grundlage der letzteren die gesuchte Entscheidung zu bringen.

2. **Äquivalentgewichte.** Es wurde freilich mehrfach versucht, von allen hypothetischen Voraussetzungen frei zu unzweifelhaften Entscheidungen zu gelangen, indem man vom Prinzipe der Äquivalenz ausging. Boyle hatte schon lange vor Aufstellung der stöchiometrischen Grundgesetze den Begriff der Äquivalenz gefunden und benutzt, indem er solche Mengen verschiedener Basen, welche dieselbe Menge einer Säure sättigen, als gleichwirkend und daher gleichwertig oder äquivalent ansah. Und bald nach dem Bekanntwerden von Daltons Atomtheorie trat Wollaston, der sich an der Entdeckung der multiplen Proportionen selbstthätig beteiligt hatte, für die Bezeichnung von Daltons Atomen als Äquivalente ein, um damit einer Korpuskulartheorie zu entgehen. Er fand in Deutschland damit vielen Anklang, weil die damalige Philosophie die Korpuskulartheorie als roh und sinnlich verwarf und im Gegensatze zu derselben sogenannte „dynamische“ Vorstellungen, die mit der Idee kontinuierlicher Raumerfüllung verbunden waren, bevorzugte.

Auch später bildeten die Äquivalente wiederholt die feste Position, auf welche man sich zurückzog, wenn die Versuche, auf Grundlage hypothetischer Annahmen oder mit Benutzung anderweitiger empirischer Thatsachen (Wärmekapazität, Isomorphismus u. s. w.) zu einem widerspruchsfreien Systeme von Verbindungsgewichten zu gelangen, gescheitert waren. Berzelius hat das wiederholt gethan; und den folgenreichsten Versuch dazu hat L. Gmelin in den ersten Auflagen seines musterhaften Handbuches (1817 bis 1833) gemacht, dessen Einfluss noch in unseren Tagen bei vereinzelten deutschen sowie bei zahlreichen französischen Chemikern massgebend ist.

Indessen haben diese Bemühungen kein dauerndes Resultat ergeben,

selbst nicht, nachdem Faradays Gesetz der elektrochemischen Äquivalente (S. 545) sie mächtig zu unterstützen schien. Das unüberwindliche Hindernis ist das Gesetz der multiplen Proportionen, die Thatsache, dass zwei Elemente sich in verschiedenen Verhältnissen mit einander vereinigen können. Hier hört der Äquivalenzbegriff auf; wenn 12 Teile Kohlenstoff sich mit 16 und auch mit 32 Teilen Sauerstoff verbinden, so kann man nicht sagen, ob das Äquivalentgewicht der Kohle 6 oder 12 gegen Sauerstoff = 16 beträgt, man müsste denn, wie Laurent es gelegentlich gethan hat, annehmen, ein Element habe soviel verschiedene Äquivalentgewichte, als es verschiedene Verbindungen mit einem anderen zu bilden vermag. Das Endresultat dieser Bemühungen war die Notwendigkeit, nun doch auf hypothetischem Wege ein leitendes Prinzip zu ermitteln.

3. **Einfachheit und Ähnlichkeit.** Die erste Hypothese, welche zum Zweck einer Entscheidung unter den möglichen Atomgewichten gemacht wurde, war die, dass die Verbindungsverhältnisse möglichst einfache seien. Gerade das Gesetz der multiplen Proportionen, welches die Anwendung des Äquivalenzbegriffes zu dem vorliegenden Zwecke vereitelt hatte, diente als bestes Hülfsmittel bei der Anwendung des Prinzipes der Einfachheit. Wenn z. B. in den beiden Sauerstoffverbindungen des Schwefels das Verhältnis des Sauerstoffes wie 2:3 gefunden war, so war es ausgeschlossen, der ersten etwa eine Formel SO_3 zu geben, weil die zweite alsdann die Formel S_2O_9 erhalten müsste, was dem Prinzip der Einfachheit widerspräche. Andererseits wäre es zwar am einfachsten, dem Ammoniak die Formel NH zu geben (N = 4·67), wie Dalton anfangs that: die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes erhielten aber dann so verwickelte Formeln (N_6O, N_3O_4 u. s. w.), dass doch durch diese Annahme nach anderer Seite das Prinzip verletzt wurde.

Es ist klar, dass dieses Prinzip, abgesehen von seiner metaphysischen Begründung, nicht ausreichend ist, um zweifellose Entscheidungen zu gewähren. Von Berzelius wurde alsbald ein zweites herangezogen, dass nämlich Verbindungen von ähnlichen Eigenschaften auch ähnliche Zusammensetzung haben. Entgegen dem Prinzip der Einfachheit erteilte Berzelius der Thonerde die Formel Al_2O_3, obgleich kein anderes Oxyd des Aluminiums bekannt ist, weil dieselbe in ihren Eigenschaften am meisten dem Eisenoxyd gleicht, für welches (wegen des Oxyduls FeO) die Formel Fe_2O_3 festgestellt war. Auch dieser Satz war nicht das Resultat bestimmter theoretischer Vorstellungen, sondern der Ausdruck eines mehr gefühlten als gewussten Zusammenhanges zwischen der Art der Zusammensetzung eines Körpers und seinen Eigenschaften.

Zwei Sätze von so unbestimmtem Inhalt, wie die genannten, konnten

zu den gröbsten Irrtümern führen. In Berzelius Händen ergaben sie ein System von Atomgewichten, an denen die nachfolgende Zeit wenig zu ändern gehabt hat. Indessen waren die gefällten Entscheidungen, obwohl durch wissenschaftliche Gründe bedingt, in der Abwägung des Wertes und der Bedeutung dieser Gründe doch durchaus persönlich-autoritativer Natur, und es war eine dringende Aufgabe der Wissenschaft, irgend einen Leitfaden zu entdecken, welcher zu einer objektiven Entscheidung des Problems hinführte.

4. **Die Bestimmung aus der Gas- und Dampfdichte.** Den gesuchten Leitfaden bot zunächst das von Gay-Lussac gefundene Volumgesetz für gasförmige Verbindungen im Verein mit den zum Teil durch denselben Forscher, zum Teil durch Boyle entdeckten Gesetzen über das gleichförmige Verhalten der Gase gegen Temperatur- und Druckänderungen dar. Die erwähnten physikalischen Gesetze legten die Annahme nahe, dass in gleichen Volumen verschiedener Gase unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen gleich viel Atome vorhanden seien. Die Anwendung auf das vorliegende Problem ergab sich von selbst: man bestimmte die Atomgewichte so, dass sie den Volumgewichten oder spezifischen Gewichten der gasförmigen Elemente proportional waren. Wenn auch die Methode sich nur für eine verhältnissmässig geringe Zahl von Elementen anwenden liess, so gehörten doch die allerwichtigsten dazu, und für die übrigen konnte das stillschweigend von jeher anerkannte und benutzte Prinzip der Analogie, nach welchem Stoffe von ähnlichen Eigenschaften ähnliche Zusammensetzung haben, Anwendung finden.

Es ist schon oben (S. 161) mitgeteilt worden, wie eine Schwierigkeit, welche die Hypothese, dass in gleichen Volumen verschiedener Gase gleich viel Atome enthalten seien, bei ihrer Anwendung auf zusammengesetzte Gase ergab, Berzelius veranlasste, diesen Leitfaden wieder zu verlassen, trotzdem Avogadro bereits gezeigt hatte, wie man durch eine Entwickelung der Atomtheorie die Schwierigkeit beseitigen könne. Erst als die von Avogadro vorgeschlagene Unterscheidung zwischen kleinsten Teilchen der Materie überhaupt, oder Atomen im chemischen Sinne, und den kleinsten Teilchen, welche in den Gasen eine gesonderte Existenz führen, den Atomen im physikalischen Sinne, oder, wie wir sie jetzt nennen, den Molekeln, durch anderweitige Gründe chemischer Art unterstützt wurde, ging man wieder auf diesen Leitfaden zurück. Das Verdienst, die Zweckmässigkeit der „molekularen“ Betrachtungsweise von rein chemischem Standpunkt erwiesen zu haben, gebührt Laurent und Gerhardt.

Um die Schwierigkeiten zu würdigen, welche hier zu überwinden waren, muss man einen Blick auf den Zustand der Kenntnisse in diesem

Kapitel werfen, wie sie zu jener Zeit waren. Nach Gay-Lussacs grundlegenden Bestimmungen hatte Dumas nach der von ihm erfundenen Methode eine Reihe von Dampfdichten festgestellt, und die allergrössten Widersprüche gegen die Annahme einer einfachen Proportionalität zwischen Dampfdichte und Atomgewicht gefunden. Der Schwefel, dessen Verbindungen denen des Sauerstoffes überall parallel gingen, zeigte nicht die von der Analogie geforderte Dichte 2·2, sondern eine dreimal grössere; Phosphor gab eine doppelt so grosse, Quecksilber dagegen nur eine halb so grosse Dichte, als die übrigen chemischen Verhältnisse wahrscheinlich gemacht hatten. Wenn auch Dumas für Phosphor und Quecksilber eine entsprechende Änderung der Atomgewichte vorzuschlagen wagte, so musste er doch für den Schwefel das Stattfinden einer Anomalie zugestehen. Damit war das Prinzip durchbrochen und die Benutzung der Dampfdichte zur Bestimmung der Atomgewichte unsicher und zweifelhaft gemacht.

Dumas' Resultate wurden bald darauf[1]) von Mitscherlich bestätigt und erweitert: dem Phosphor schloss er das Arsen als Element an, dessen Dampfdichte doppelt so gross war, als nach den Analogien zu erwarten, während Brom sich normal verhielt.

Zwar war der Molekularbegriff bereits vorhanden, und es bedurfte nur der Annahmen über die Anzahl der Atome in der Molekel, welche oben gemacht wurden, um die Beobachtung mit der Annahme in Übereinstimmung zu bringen, dass in gleichen Volumen der Gase eine gleiche Zahl selbständiger kleinster Teilchen vorhanden seien, doch waren diese Annahmen eben nur zu dem vorliegenden Zweck gemacht und sonst durch nichts gestützt. Erst als der Molekularbegriff durch rein chemische Forschungen, namentlich durch die in mehrfacher Hinsicht grundlegende Arbeit Williamsons[2]) über Ätherbildung an Inhalt und gleichzeitig an Festigkeit gewann, fand er auch berechtigte Anwendung auf die gas- und dampfförmigen Elemente und von mehreren Seiten tauchte fast gleichzeitig wieder die Idee auf, die elementaren Gase könnten ebenso gut mehrere Atome zu einem sich als ganzes verhaltenden Gebilde vereinigt enthalten, wie die gas- und dampfförmigen Verbindungen.

Die um jene Zeit durch Clausius ausgebaute kinetische Gastheorie trug das ihrige zur schnellen Annahme der Anschauungen bei, die wir im zweiten Kapitel des zweiten Buches kennen gelernt haben. Wie dort gezeigt wurde, ist der Satz Avogadros ein Postulat jener Theorie, und physikalische wie chemische Thatsachen vereinigen sich zu seiner Stütze. Er wird daher auch gegenwärtig von den meisten Chemikern als gültig

[1]) Pogg. 29, 193. 1833. [2]) L. A. 77, 37. 1851. ib. 81, 73. 1852.



angesehen, wenigstens in Deutschland und England. In Frankreich gefällt sich eine einflussreiche chemische Schule noch immer in einem wenig begründeten Widerstand gegen denselben.

5. **Ergebnisse.** Es ist schon früher hervorgehoben worden, dass aus der Dampfdichte der Verbindungen bei weitem die bessere Auskunft über das Atomgewicht der Elemente gewonnen werden kann, als aus der Dichte der Elemente selbst. Wir setzen fest, dass die kleinste Menge eines Elementes, welche in der Molekel einer gasförmigen Verbindung vorkommt, dem Atomgewicht desselben entspricht. Dabei ist freilich noch die Möglichkeit vorhanden, dass zufällig nur solche gasförmige Verbindungen eines Elementes bekannt sind, welche mehrere Atome desselben enthalten, so dass mit Sicherheit die Bestimmungsweise nur eine obere Grenze kennen lehrt, aber die Wahrscheinlichkeit eines solchen Zufalles nimmt in dem Masse ab, als zahlreichere Verbindungen des Elementes gemessen werden.

Auf diese Weise sind die Atomgewichte folgender Elemente bestimmt worden, wobei auf die Tabelle S. 170 und 173 verwiesen wird:

H =	1	V =	51·21	Jn =	113·7
Be =	9·1[1]	Cr =	52·3	Sn =	118·1
B =	11·0	Fe =	112·00	Sb =	120·3
C =	12·0	Cu =	126·66	Te =	125·2
N =	14·04	Zn =	65·38	J =	126·9
O =	16·00	Ga =	69·9	Ta =	182·8
F =	19·01	As =	75·0	W =	184·0
Al =	54·16	Se =	79·07	Os =	200
Si =	28·06	Br =	79·96	Hg =	200·4
P =	31·03	Zr =	90·7	Tl =	204·1
S =	32·06	Nb =	94·2	Pb =	206·9
Cl =	35·45	Mo =	95·5	Bi =	208
Ti =	48·12	Cd =	112·1	U =	239

Es ist zusammen für 39 Elemente der obere Wert des Atomgewichtes auf Grundlage der Molekularhypothese bestimmt worden, also für etwas mehr als die Hälfte der bekannten unzerlegten Stoffe. Ein Beweis, ob die so bestimmten Teile wirklich die chemischen Atome darstellen, ist in diesem Gebiete nicht zu führen, mit Ausnahme des Quecksilbers. Für dieses wissen wir aus den Versuchen von Kundt und Warburg, dass seine Molekeln im gasförmigen Zustande durch einzelne Atome gebildet werden. Wenn erst die Beziehung zwischen den beiden spezifischen Wärmen

---

[1]) Ganz neuerdings durch Nilson und Pettersson am Chlorberyllium bestimmt.

(S. 227) der Gase in ihrer Gesetzmässigkeit erkannt sein wird, so wird es möglich sein, auf dem Boden der kinetischen Theorie der Gase auch bei den anderen Gasen die Anzahl der Atome in der Molekel zu erkennen und die Unsicherheit, welche über die richtige Grösse des Atomgewichtes hier noch besteht, endgültig zu beseitigen.

6. **Bestimmung der Atomgewichte aus der spezifischen Wärme.** Während aus der Gasdichte die richtigen Werte der Atomgewichte nur auf Grundlage einer hypothetischen wenn auch höchst wahrscheinlichen Annahme abgeleitet werden konnten, führt das Gesetz von Dulong und Petit im Gegensatz dazu zu einer rein empirischen, theoretisch noch nicht fassbaren Bestimmungsweise. Trotzdem hier die von jeher erstrebte hypothesenfreie Bestimmungsmethode der Atomgewichte vorzuliegen scheint, ist doch die Annahme derselben auf grosse Schwierigkeiten gestossen, und zwar zunächst durch die Schuld der Entdecker selbst. Von den 13 Elementen, welche sie untersuchten, wiesen 7 eine Übereinstimmung der thermischen mit den von Berzelius aus den chemischen Verhältnissen bestimmten Atomgewichten auf, 6 dagegen, nämlich Schwefel, Tellur, Wismuth, Platin, Silber und Kobalt erhielten andere Werte. Von diesen waren vier annehmbar, Schwefel und Platin, die verdoppelt, und Silber und Wismuth, welche halbiert wurden. Dagegen sollten Tellur und Kobalt Atomgewichte erhalten, welche die ganz unzweifelhafte chemische Analogie des ersteren mit Schwefel und Selen, des letzteren mit Nickel und Eisen aufgehoben hätten und Berzelius sprach sich daher mit aller Energie gegen die unbedingte Anwendung des Dulong-Petitschen Gesetzes zur Bestimmung der Atomgewichte aus. Gegenwärtig wissen wir, dass die spezifischen Wärmen von Tellur und Kobalt ganz falsch bestimmt waren, so dass die Annahme des Gesetzes durch die beiden experimentellen Fehler verhindert wurde; die anderen, von Dulong und Petit vorgeschlagenen Änderungen sind inzwischen zur Annahme gelangt.

Durch den Tod Petits wurde die Fortsetzung der gemeinsamen Arbeit, welche wohl auch zur Erkenntnis der begangenen Fehler geführt hätte, verhindert, und die Entdeckung blieb für die Chemie lange Zeit unfruchtbar. Erst durch die umfangreichen Untersuchungen Regnaults gelangte die Gesetzmässigkeit der spezifischen Wärmen wieder in den Vordergrund des Interesses. Die inzwischen aus den Dampfdichten mit Hülfe der Molekularhypothese abgeleiteten Atomgewichte fanden sich vielfach durch Regnaults Messungen bestätigt, und das Dulong-Petitsche Gesetz trat in erfreulichster Weise dort ergänzend ein, wo die Dampfdichten nicht zugänglich waren, namentlich bei den Metallen. Auf Grundlage der jetzt gewonnenen Ergebnisse wurde namentlich die Halbierung

der Atomgewichte der Alkalimetalle, des Silbers und Thalliums gegen die Atomgewichte der Erdalkali- und der anderen Schwermetalle durchgeführt, für welche aus den Dampfdichten noch kein Anlass vorlag.

Indessen war die Durchführung des Dulong-Petitschen Gesetzes noch nicht ohne Schwierigkeiten. Regnault selbst machte die Chemiker gegen seine Bedeutung misstrauisch durch sein Verlangen, das Atomgewicht des Kohlenstoffes zu verdoppeln, womit kein Chemiker sich einverstanden erklären konnte, und auch Bor und Silicium wollten nicht stimmen. Indessen liess man bald diese Ausnahmen, bei welchen die Atomgewichte durch die Dampfdichten ausreichend sicher gestellt waren, auf sich beruhen, und benutzte im übrigen das Gesetz in den unzweifelhaften Fällen.

Oben (S. 760) ist mitgeteilt worden, wie durch Kopps Arbeiten die Zahl der Ausnahmen sich vermehrte, und wie Kopp dadurch zu Betrachtungen über die mögliche Zusammengesetztheit der Elemente geführt wurde. Auch wurde berichtet, wie durch die Versuche von H. F. Weber die Ausnahmen Kohlenstoff, Bor und Silicium zum Anschluss an das allgemeine Gesetz gebracht wurden, und wie aus der allgemeinen Erkenntnis, dass dieses erst von einem bestimmten Wert des Atomgewichtes ab Geltung erhält, auch über die anderen, von Kopp aus Verbindungen berechneten Ausnahmen eine Beruhigung gewonnen wurde. Eine solche muss so lange genügen, als das fragliche Gesetz seinen empirischen Charakter behält und einer rationellen Vertiefung entbehrt.

An dieser Stelle mag des lehrreichen Streites gedacht werden, der sich in den letzten Jahren in Bezug auf das Atomgewicht des Berylliums abgespielt hat, und vor kurzer Frist seine endgültige Erledigung gefunden hat. Berzelius hatte der Beryllerde wegen ihrer Ähnlichkeit mit der Thonerde die Formel Be_2O_3 gegeben, während Awdejew durch die Zusammensetzung des Kaliumberylliumsulfates und des entsprechenden Fluordoppelsalzes zur Formel BeO geführt wurde. Die Forscher, welche in der Folge sich mit dem Studium dieses Elementes beschäftigten, wandten sich bald der einen, bald der anderen Auffassung zu; für beide wurden Gründe beigebracht, von denen indessen keiner irgendwie entscheidend war. Nilson und Pettersson[1]) unternahmen daher, das Metall rein darzustellen und seine spezifische Wärme zu bestimmen. Sie erhielten unter Berücksichtigung aller erdenklichen Vorsichtsmassregeln zwischen 100° und 0° die spezifische Wärme im Mittel zu 0·4084, also die Atomwärme für Be = 9·10, dem Oxyd BeO entsprechend, zu 3·71, für Be = 13·65, dem Oxyd Be_2O_3 entsprechend, zu 5·57. Nur die letzte Zahl stimmt mit

[1]) Wied. 4, 554. 1878.

dem Dulong-Petitschen Gesetz, und daher hielten Nilson und Pettersson die Frage für dahin entschieden, dass dem Beryllium das Atomgewicht 13·65 und der Beryllerde die Formel Be_2O_3 zukomme.

Da indessen ein solches Atomgewicht nicht in das periodische System der chemischen Elemente passte, machte B. Brauner[1]) gegen dies Ergebnis geltend, dass das Beryllium bei seinem kleinen Atomgewicht wahrscheinlich auch eine viel kleinere Atomwärme haben werde, als die anderen Metalle, welche vermutlich wie beim Kohlenstoff, Bor und Silicium mit steigender Temperatur stark zunehmen würde. Nilson und Pettersson bestimmten daher die spezifische Wärme des Berylliums zwischen verschiedenen Temperaturen[2]) und erhielten folgende Zahlen:

	Atomwärme
Zwischen 0° und 46°3	5·46
„ 0° „ 100°	5·79
„ 0° „ 214°	6·48
„ 0° „ 299°5	6·90

Die Autoren vergleichen dies Ergebnis mit dem von Bède am Eisen erhaltenen, letzteres zeigt eine annähernd gleiche, doch nicht ganz so grosse Zunahme zwischen denselben Grenzen. Sie glauben daher, dass das Beryllium sich ganz normal, wie die anderen Metalle, verhält. Dagegen machte L. Meyer[3]) geltend, dass die Änderung der spezifischen Wärme beim Eisen, Silber u. s. w. mit steigender Temperatur zunimmt oder konstant bleibt, beim Kohlenstoff, Bor und Silicium dagegen wird die Änderung mit steigender Temperatur immer geringer, und ebenso verhält sich Beryllium. L. Meyer hielt es daher für richtiger, anzunehmen, das Metall habe eine zu kleine spezifische Wärme. Dagegen wandten Nilson und Pettersson ein, dass die Versuche nicht ausreichen, um so feine Unterschiede sicher zu stellen, namentlich da Webers Bor und Silicium sicher nicht rein gewesen sind, und so blieb die Sache zweifelhaft.

Es ist schon oben erwähnt worden, dass in neuester Zeit die von Nilson und Pettersson ausgeführte Dampfdichtebestimmung des Chlorberylliums die Formel $BeCl_2$ und somit das Atomgewicht Be = 9·10 sicher gestellt hat.

7. **Ergebnisse.** Die Tabelle über die spezifischen Wärmen der Elemente auf S. 763 giebt einen Überblick über die hier gewonnenen Resultate. Von den dort aufgezählten Elementen sind die ersten acht bis auf das Lithium entschiedene Ausnahmen vom Dulong-Petitschen Gesetz,

[1]) B. B. 11, 872. 1878. [2]) B. B. 13, 1456. 1880.
[3]) B. B. 13, 1780. 1880.



wenn man die dort benutzten Atomgewichte gelten lässt. Nur das Lithium, das einzige Metall in dieser Gruppe, genügt dem Gesetze. Die folgenden Elemente schliessen sich demselben einigermassen an, und vom fünfzehnten ab ist das Gesetz gültig. Unter diesen 53 Elementen finden sich noch 13, deren Atomwärme nicht bestimmt ist; dazu kommen noch einige in der Tabelle nicht aufgeführte, weil nicht hinreichend bekannte Grundstoffe. Vergleicht man die Ergebnisse mit den aus den Dampfdichten erhaltenen, so zeigen sich beim Eisen, Aluminium und Kupfer Unterschiede, indem dort für diese drei Elemente doppelt so grosse Zahlen erhalten waren, wie hier. Dass dies keinen Widerspruch bildet, ist aus dem früheren klar; in diesen Fällen hat eben die Dampfdichtemethode einen zu grossen Wert gegeben, wie das als möglich vorausgesehen wurde.

Was die kleinen Atomwärmen der ersten Elemente anlangt, so würden die Atomgewichte derselben vervielfacht werden müssen, um die Atomwärme auf die gewöhnliche Zahl zu bringen. Nun sind aber von all diesen Elementen gasförmige Verbindungen bekannt; die in der Tabelle benutzten Atomgewichte sind aus denselben abgeleitet und stellen daher schon höchste Werte dar. Eine Vervielfachung der Atomgewichte würde also einen unlösbaren Widerspruch mit den früheren Ergebnissen bedingen. An und für sich wäre dies kein Gegengrund, sondern nur ein Bedenken, denn den früheren Ergebnissen liegt eine Hypothese zu Grunde, welche nicht als Grundlage eines Beweises dienen kann. Indessen würde gleichzeitig ein Widerspruch gegen die Analogie der von der Veränderung betroffenen Elemente mit solchen, die einer derartigen Änderung nicht bedürfen, hervorgerufen werden, und das ist allerdings ein entscheidender Grund. Wir haben also die fraglichen Elemente als dem Dulong-Petitschen Gesetze nicht gehorchend zu betrachten und sind bei dem empirischen Charakter dieses Gesetzes berechtigt, Ausnahmen zuzulassen, welche bei einem rationellen Gesetze nicht denkbar wären.

8. **Bestimmung aus der Isomorphie.** Von verhältnissmässig geringem Werte für die Aufstellung eines umfassenden Systems der Atomgewichte, vom allergrössten dagegen für die Einordnung einzelner Elemente in das vorhandene System, ist der Isomorphismus. Zur Zeit, als die Molekularhypothese erst embryonale Existenz hatte, und die Durchführung des Dulong-Petitschen Gesetzes unmöglich war, bildeten die Beziehungen der Isomorphie das wichtigste Hilfsmittel bei den Entscheidungen über die richtige Grösse der Atomgewichte. Dieselben wurden gefällt auf Grundlage des Satzes, dass isomorphe Körper analoge Zusammensetzung haben. Eine grosse Zahl der durch die beiden

oben entwickelten Methoden nicht bestimmten Elemente hat durch die Isomorphieverhältnisse die Stellung erhalten. Über das Atomgewicht des Rubidiums und Cäsiums herrscht kein Zweifel; sie sind in ihren Verbindungen den entsprechenden des Kaliums völlig isomorph, und diese sind daher analog zusammengesetzt anzunehmen, wodurch das Atomgewicht bestimmt ist. Ebenso hat die Isomorphie des Strontiums und Baryums mit Calcium und Blei in den Karbonaten und Sulfaten zu einer sicheren Bestimmung geführt, welche nie angefochten wurde.

Wenn auch der Schwerpunkt der Anwendung von Isomorphiebeziehungen in der Einordnung einzelner Elemente liegt, so lässt sich aus ihnen doch ein ziemlich umfassendes System der Atomgewichte entwickeln. Gehen wir z. B. vom Calcium aus, so sind durch dasselbe die Atomgewichte der Elemente Strontium, Baryum, Blei, Magnesium, Mangan, Zink, Eisen, und durch letztere Kobalt, Nickel und Kupfer bestimmt, von denen die ersteren isomorphe Karbonate, die letzteren isomorphe Sulfate bilden. An das Blei schliesst sich Thallium und Quecksilber, an das Zink Cadmium, an das Eisen durch das Oxyd Aluminium und Chrom. Das Mangan gewährt durch die Mangansäure die Feststellung des Schwefels und Selens, wobei Chrom eine Bestätigung erfährt, durch die Übermangansäure erhält man Chlor mit Brom und Jod. Das Kupfer führt durch die Isomorphie von Cu_2S mit Ag_2S zum Silber, und dieses wieder zu Natrium und den Alkalimetallen, sowie andererseits zum Gold. Durch die von Rose sichergestellte Isomorphie zwischen Schwefel und Arsen in den Verbindungen RS_2 und RAs_2 kann man Phosphor, Vanadin, Antimon und Wismuth einreihen. Das Eisen vermittelt einen (allerdings etwas unsicheren) Übergang zum Titan, und im Anschluss an dieses zu Silicium, Zirconium, Zinn und Thorium, welchen sich (wieder etwas unsicher) Platin, Iridium, Palladium, Rhodium, Ruthenium und Osmium anschliessen. Wolfram und Molybdän werden durch Chrom bestimmt.

Das Netz dieser Beziehungen liesse sich wohl noch weiter ausdehnen. Es ist von Interesse, dass nirgend ein Widerspruch gegen die früheren Feststellungen aufgetreten ist. Dennoch wird, ein wenig mit Unrecht, dem Isomorphismus gegenwärtig nur eine untergeordnete Stellung bei den Entscheidungen über Atomgewichtsgrössen eingeräumt. Zum grossen Teil liegt das wohl daran, dass der Begriff des Isomorphismus zu verschiedenen Zeiten verschieden aufgefasst wurde, und namentlich häufig eine viel zu weite Ausdehnung erfuhr, andererseits ist es häufig nicht leicht, vorhandene Isomorphie mit Sicherheit zu konstatieren. Wenn indessen auch gegenüber den Sätzen von Avogadro und Dulong und Petit kaum ein praktisches Bedürfnis nach weiteren allgemeinen Hilfsmitteln zur Be-

stimmung der Atomgewichte vorliegt, so ist doch jede weitere Begründung der dort gewonnenen Beziehungen ein unzweifelhafter Gewinn für die Wissenschaft, und in diesem Sinne ist eine tiefere Erforschung der Isomorphieverhältnisse in hohem Grade wünschenswert.

Zweites Kapitel. Das periodische Gesetz.

1. **Allgemeines.**[1] Auf Grundlage der vorstehend besprochenen Methode zur Bestimmung der wahren Atomgewichte lassen sich unzweideutige und allgemeine Ergebnisse finden, die um so sicherer sind, als für zahlreiche Elemente die drei verschiedenen Methoden anwendbar sind und zu gleichen Resultaten führen. Erst auf dieser Grundlage war es möglich, die Grösse der Atomgewichte als zureichendes Einteilungsprinzip für die Anordnung der Elemente zu benutzen. Doch ist die Entwicklung dieser Idee nicht an die vollständige Ausarbeitung des oben dargelegten Systems der Atomgewichte gebunden gewesen; es hat im Gegenteil eine lebhafte Einwirkung von seiten derjenigen Forscher, welche das „periodische Gesetz“ entdeckt haben, auf die Ausbildung und strenge Anwendung der fraglichen Methoden stattgefunden, und erst durch die stetige Wechselwirkung der beiderseitigen Ideenreihen ist das gegenwärtige, verhältnismässig vollkommen ausgebildete System der Atomgewichte entstanden.

Die Grundzüge des periodischen Systems sind im Zusammenhange mit seiner Geschichte schon früher (S. 122) mitgeteilt worden. Hier ist der Ort, die allgemeine Erkenntnis, dass die Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen ihrer Atomgewichte sind, im einzelnen auf Grundlage der inzwischen erörterten Untersuchungen darzulegen.

2. **Die Atomvolume der Elemente.** Bereits in seiner ersten Arbeit[2] hat L. Meyer eine graphische Darstellung der Atomvolume der Elemente mitgeteilt, aus welcher die Periodicität der Eigenschaften der Elemente

---

[1]) Für diesen Teil des vorliegenden Buches habe ich bessere Vorarbeit als für irgend einen anderen in L. Meyers Modernen Theorien der Chemie (5. Aufl. Breslau 1884) gehabt. L. Meyer ist selbst ein Begründer des periodischen Systems, und hat alles, was sich auf dasselbe bezieht, so vollständig zusammengestellt, dass das Nachfolgende nicht viel mehr als ein Auszug aus dem fünften Teile jenes Werkes ist.

[2]) L. A. Suppl. 7, 354.

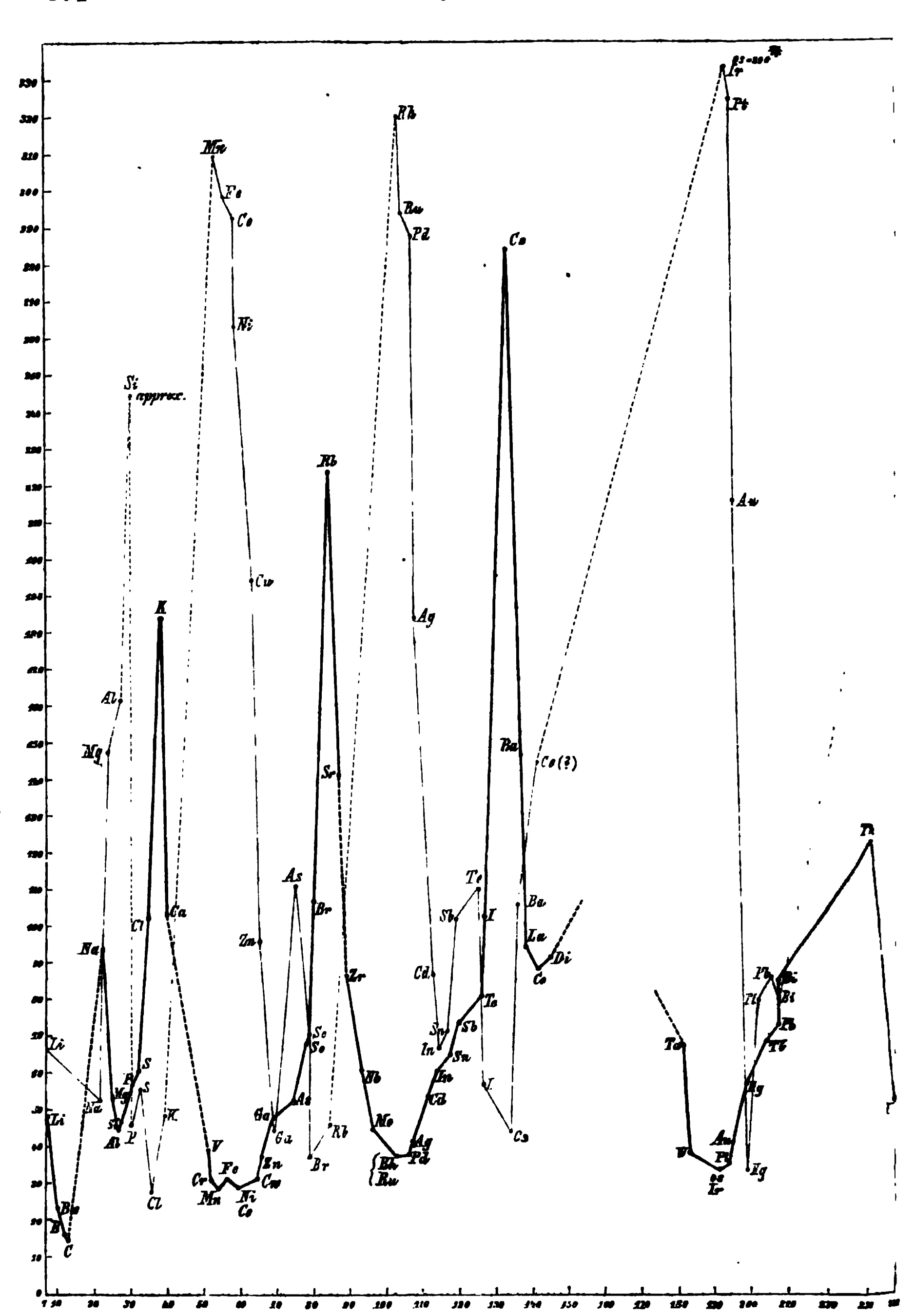


Fig. 135. Die starke Linie giebt Atomvolume, die schwache Schmelzpunkte in absoluter Temperatur an. Die Ordinaten der Atomvolume sind mit 4 multipliziert, die der Schmelzpunkte mit 7 dividiert. Der mit * bezeichnete Punkt liegt 66 Teilstriche höher.

sehr anschaulich hervorgeht. In einem Koordinatensystem, dessen Abscissen Atomgewichte, dessen Ordinaten Atomvolume sind, gestaltet sich die Kurve, welche die so bestimmten Punkte verbindet, ungefähr wie eine Reihe aneinander hängender Kettenlinien, wie dies auf der beistehenden Tafel veranschaulicht ist.[1]) Vergleicht man die Kurve mit den auf S. 123 und 124 gegebenen Tabellen der Elemente, so findet man, dass die einzelnen Teile der Kurve einzelnen Gruppen entsprechen. Und zwar kommen zwei Teile der Kurve auf die erste Gruppe von Lithium bis Kalium, auf jede fernere Gruppe dagegen nur ein Teil der Kurve. Die analogen Elemente befinden sich stets an analogen Orten der Kurve. So nehmen die stark basischen Alkalimetalle die Gipfel ein; auf dieselben folgen die ebenfalls basischen Erdalkalimetalle, alsdann die Erdmetalle, bei denen die basischen Eigenschaften schon sehr schwach ausgeprägt sind. An diese grenzen die säurebildenden Metalle, auf welche an tiefster Stelle der Kurven Metalle folgen, die sowohl Säuren wie Basen bilden. Im Anschluss an diese treten wieder basenbildende Schwermetalle auf, welche durch säurebildende Metalle zu den säurebildenden Nichtmetallen der Schwefel- und Chlorgruppe führen, welche die Kurven abschliessen. Von diesen letzteren findet kein Übergang zu den folgenden Elementen, den Alkalimetallen statt, so dass die Kurve an dieser Stelle diskontinuirlich ist.

Zwischen Kalium und Rubidium, und zwischen diesem und Cäsium verläuft die Kurve, wie schon erwähnt, in einem Zuge, während sie zwischen Lithium und Kalium aus zwei Teilen besteht. Doch ist dafür in den grösseren Kurventeilen K — Rb und Rb — Cs eine doppelte Periode zu erkennen, indem der zwischen Li und Na, sowie zwischen Na und K einmal erfolgende Übergang basischer Elemente zu säurebildenden hier zweimal stattfindet, wenn auch in abgeschwächter Weise. Der Sprung, welcher zwischen Fl und Na stattfindet, wird hier in eigentümlicher Weise durch solche Elemente vermittelt, welche gleichzeitig wohlcharakterisirte Säuren und Basen bilden können, wie Mangan, Ruthenium und Osmium.

Ich gebe die Zahlenwerte der Atomvolume (S. 631) der Elemente noch einmal wieder, indem ich die Anordnung von Mendelejew (S. 124) hier, wie bei den folgenden ähnlichen Tabellen benutze. Verfolgt man die Kolumnen von oben nach unten, so tritt die Periodizität der Atomvolume deutlich vor Augen.

---

[1]) Dieselbe ist mit freundlicher Erlaubnis des Verfassers den soeben erschienenen Principles of Chemistry von M. M. Pattison Muir entnommen.



	1	2	3	4	5	6
I	Li 11·9	K 45·4	Rb 56·1	Cs 70·6	—	—
II	Be 5·6	Ca 25·4	Sr 34·9	Ba 36·5	—	—
III	B 4·0	Se —	—	La 22·3	—	—
IV	C 3·6	Ti —	Zr 21·7	Ce 21·0	—	Th 20·9
V	N —	V 9·3	Nb 15·0	Di 22·3	Ta 16·9	—
VI	O —	Cr 7·7	Mo 11·1	—	W 9·6	U 12·8
VII	Fl —	Mn 5·9	—	—	—	—
		Fe 7·2	Ru 8·4	—	Os 8·7	—
VIII	— —	Co 6·9	Rh 8·6	—	Jr 8·6	—
		Ni 6·7	Pd 9·2	—	Pt 9·1	—
I	Na 23·7	Cu 7·2	Ag 10·2	—	Au 10·2	—
II	Mg 13·8	Zn 9·1	Cd 12·9	—	Hg 14·7	—
III	Al 10·6	Ga 11·7	Jn 15·3	—	Tl 17·2	—
IV	Si 11·2	—	Sn 16·1	—	Pb 18·1	—
V	P 13·5	As 13·2	Sb 17·9	—	Bi 21·1	—
VI	S 15·7	Se 17·1	Te 20·2	—	—	—
VII	Cl 25·6	Br 26·9	J 25·6	—	—	—

Ähnliche Gesetzmässigkeiten zeigen nach Brauner und Watts[1]) die Molekularvolume der Oxyde, welche ich in ähnlicher Anordnung zusammenstelle.

	1	2	3	4	5	6
I	Li 7	K 17	Rb (21)	Cs 25	—	—
II	Be 7	Ca 18	Sr 22	Ba 28	—	—
III	B 19	Se 18	Y 23	La 25	—	—
IV	C 46	Ti 20	Zr 25	Ce 26	—	Th 27
V	N —	V 26	Nb 30	Di —	Ta 31	—
VI	O —	Cr 37	Mo 33	—	W 37	U 56
VII	Fl —	Mn —	—	—	—	—
I	Na 11	Cu 12	Ag 14	—	Au (18)	—
II	Mg 12	Zn 14	Cd 16	—	Hg 19	—
III	Al 13	Ga (17)	Jn 19	—	Tl (23)	—
IV	Si 23	—	Sn 22	—	Pb 27	—
V	P 30	As 31	Sb 42	—	Bi 42	—
VI	S 41	Se —	Te —	—	—	—
VII	Cl —	Br —	J —	—	—	—

Die Zahlen bedeuten Äquivalentvolume und beziehen sich auf je ein Atom Metall in den Oxyden I Me_2O, II Me_2O_2, III Me_2O_3, IV Me_2O_4, V Me_2O_5, VI Me_2O_6, VII Me_2O_7. Die in Klammern gesetzten Zahlen sind berechnet. Man sieht, dass wiederum die Volume in den horizontalen wie in den vertikalen Reihen sich regelmässig ändern, und zwar innerhalb der Vertikalreihen im umgekehrten Sinne, wie bei den Metallen selbst. Daraus folgt, dass bei den Anfangsgliedern, den Alkalimetallen

[1]) Berl. Ber. 14, 48. 1881.

bei der Oxydbildung eine sehr starke Volumverminderung eintritt; die Volume der Oxyde sind sogar kleiner, als die der enthaltenen Metalle selbst. Mit der Abnahme des basischen Charakters nimmt auch die Kontraktion bei der Oxydbildung ab, und die Volume der Oxyde steigen, während die der Metalle fallen. In der unteren Hälfte der Tabelle, welche keine Leichtmetalle (ausser Na, Mg, Al) enthält, haben die Volume der Metalle und der Oxyde einen gleichen Gang, beide wachsen mit dem Atomgewicht.

Es ist unzweifelhaft, dass ähnliche Regelmässigkeiten auch für andere Oxydationsstufen bestehen werden; darauf weist namentlich die schon früher besprochene Thatsache hin, dass dieselben häufig gleiche Volume haben, wie z. B. Cu_2O und Cu_2O_2 (S. 619) Auch ist es nicht minder wahrscheinlich, dass für die Chloride, Sulfide u. s. w. ganz analoge Regeln gelten werden. Die Messungen sind zum grossen Teil schon vorhanden und brauchen nur zusammengestellt zu werden.

3. **Schmelzpunkte.** Th. Carnelley, welcher sich besonders bemüht hat, das periodische Gesetz auf die physikalischen Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen anzuwenden, hat eine entsprechende Regelmässigkeit in den Schmelztemperaturen zunächst der Elemente entdeckt, deren graphische Darstellung durch die dünn ausgezogene Linie der Tafel (S. 804) gegeben ist. Ich lasse die entsprechende Tabelle[1]) in Mendelejews Anordnung folgen, die Schmelzpunkte sind in absoluten Temperaturen angegeben.

	1	2	3	4	5	6
I	Li 453	K 335	Rb 311	Cs 300	—	—
II	Be 1230 +	Ca +	Sr +	Ba 748	—	—
III	B + +	Se —	—	La + +	—	—
IV	C ∞	Ti ∞	Zr + +	Ce + +	—	Th —
V	N —	V ∞	Nb ∞	Di + +	Ta ∞	—
VI	O —	Cr 2270 +	Mo ∞	—	W + +	U 2000?
VII	Fl —	Mn 2170	—	—	—	—
VIII	— —	Fe 2080 Co 2070 Ni 1870	Ru 2070 Rh 2270 Pd 1775	— — —	Os 2770 Jr 2220 Pt 2050	— — —
I	Na 369	Cu 1330	Ag 1230	—	Au 1310	—
II	Mg 1023	Zn 690	Cd 590	—	Hg 234	—
III	Al 1123	Ga 303	Jn 449	—	Tl 563	—
IV	Si + +	—	Sn 503	—	Pb 599	—
V	P 528	As 1773 +	Sb 710	—	Bi 540	—
VI	S 388	Se 490	Te 728	—	—	—
VII	Cl 198	Br 266	J 387	—	—	—

[1]) L. Meyer, Mod. Theorien. S. 148.

Die Zeichen + und + + bedeuten hohe und sehr hohe Schmelzpunkte, ∞ bedeutet, dass der Körper nicht hat geschmolzen werden können. Ein + hinter der Zahl drückt aus, dass der wirkliche Schmelzpunkt höher liegt.

Die graphische Darstellung und die Tabelle zeigen, dass auch die Schmelzbarkeit sich periodisch bei steigendem Atomgewicht anordnet. Sehr auffällig ist in der Zahlentabelle die Ähnlichkeit der Schmelzpunkte bei den horizontalen Reihen, doch ordnen sich die Elemente Na, Mg, Al, Si besser in dem oberen Teil der Tabelle (Na zwischen Li und K, Mg zwischen Be und Ca u. s. w.), während die Elemente P, S, Cl besser ihren Platz im unteren Teil behalten. Alsdann herrscht fast volle Gesetzmässigkeit der Schmelzpunkte, indem diese in jeder horizontalen Reihe sich nur in einem Sinne ändern.

Auch an den Verbindungen der Elemente sind von Carnelley ähnliche Regelmässigkeiten beobachtet worden.

4. **Das Refraktionsäquivalent.** Die auf S. 444 mitgeteilte Tabelle der von Gladstone bestimmten Refraktionsäquivalente giebt, in die Mendelejewsche Anordnung gebracht, folgende Resultate:

	1	2	3	4	5	6
I	Li 3·8	K 8·1	Rb 14·0	Cs 13·7?	—	—
II	Be 4·0	Ca 10·4	Sr 13·6	Ba 15·8	—	—
III	B —	Se —	—	La —	—	—
IV	C 5·0	Ti 25·5?	Zr 21·0	Ce 13·6?	—	Th 21·6?
V	N 4·1 (5·3)	V 25·3	Nb —	Di 12·8?	Ta —	—
VI	O 2·9	Cr 19·9 (23)	Mo —	—	W —	U —
VII	F 1·4?	Mn 12·2 (26·2)	—	—	—	—
		Fe 12·0 (20·1)	Ru —	—	Os —	—
VIII	—	Co 10·8	Rh 24·2	—	Jr —	—
		Ni 10·4	Pd 22·4	—	Pt 26·0	—
I	Na 4·8	Cu 11·6	Ag 15·7	—	Au 20·4	—
II	Mg 7·0	Zn 10·2	Cd 13·6	—	Hg 20·2	—
III	Al 8·4	Ga —	Jn —	—	Tl —	—
IV	Si 7·5?	—	Sn 19·2	—	Pb 24·8	—
V	P 18·3	As 15·4	Sb 24·5	—	Bi —	—
VI	S 16·0	Se —	Te —	—	—	—
VII	Cl 9·9	Br 15·3—16·9	J 24·5—27·2	—	—	—

Wenn auch diese Tafel einige Regelmässigkeiten erkennen lässt, indem in den Vertikalreihen das Refraktionsäquivalent meist bis zur Mitte ansteigt, um bis zum Ende wieder zu sinken, und indem von links nach rechts die Werte meist gleichzeitig mit dem Atomgewicht ansteigen, so finden sich doch zahlreiche Ausnahmen.

Das kann in der That nicht Wunder nehmen, da die Zahlen Glad-

stones nach der empirischen Formel $M \cdot \frac{n-1}{d}$ berechnet worden sind, und keine sichere Grundlage besitzen. Zudem sind viele unsicher bestimmt, was durch die beigesetzten Fragezeichen angedeutet ist und nicht wenige Elemente zeigen mehrfache Werte der Refraktionsäquivalente je nach der Verbindung, an welcher dasselbe bestimmt worden ist. Doch bleibt immerhin zu erkennen, dass auch diese Werte die Tendenz zeigen, in regelmässigen Perioden zu wachsen und abzunehmen, es lässt sich daher wohl die Erwartung aussprechen, dass bei genauerer Kenntnis der Verhältnisse Gesetzmässigkeiten deutlicher heraustreten werden als bisher. Vielleicht wird gar das periodische System in Zukunft seinerseits eine Aufklärung in die Frage der Refraktionsäquivalente bringen.

5. **Andere Eigenschaften.** Von den übrigen Eigenschaften der Elemente, an welchen periodische Änderungen mit dem Atomgewichte bekannt sind, seien folgende angeführt.

Dehnbar sind in jeder Vertikalreihe die drei oder vier ersten Glieder, meist in abnehmendem Grade, während die folgenden spröde und hart sind.

Leicht vergasbar sind zumeist die Elemente der Reihe VII, VI und V in der unteren Hälfte der Tafel, doch scheint sonst die Flüchtigkeit keine regelmässig sich ändernde Eigenschaft zu sein, indem Quecksilber, Cadmium und einige andere Metalle in dieser Beziehung ziemlich isoliert stehen.

Die Wärmeausdehnung zeigt sich meist um so grösser, je niedriger der Schmelzpunkt ist, ändert sich also in einer ähnlichen Periode, wie dieser.

Die Leitfähigkeit für Wärme und Elektricität zeigt sich am grössten bei den Gliedern der Reihen I und vermindert sich in den folgenden Reihen stufenweise[1]); die Nichtleiter finden sich unter VI und VII der unteren Hälfte.

Für den Magnetismus und Diamagnetismus der Elemente hat Carnelley gleichfalls eine periodische Anordnung nachzuweisen gesucht, doch sind die Beobachtungen noch zu wenig zahlreich und sicher, um ein genügendes Urteil darüber zu gestatten.

6. **Schluss.** Beim Überblick über die vorstehend kurz verzeichneten Leistungen des periodischen Systems muss man sich gestehen, dass, wenn demselben auch sicher ein richtiges Prinzip zu Grunde liegt, dieses jedenfalls noch nicht klar erkannt ist. Alle Beziehungen, welche sich haben

[1]) Vgl. S. 775.

aussprechen lassen, entbehren der Schärfe; sie gelten in so und so viel Fällen, zeigen aber wiederum häufig Ausnahmen, die auch nicht gesetzlos zu sein scheinen, für die aber Regeln noch nicht gefunden sind. Man darf wohl die Hoffnung aussprechen, dass auch diese Regeln nicht verborgen bleiben werden, zur Zeit sind sie aber noch nicht bekannt.

Ein Problem, welches gleichfalls noch seine Lösung erwartet, ist die offenbare Zugehörigkeit einzelner Elemente zu verschiedenen Gruppen. So gehört Chrom durch sein alaunbildendes Sesquioxyd zu Aluminium und Gallium, während es durch seine Säure, wie in der Tafel geschehen, mit Molybdän und Wolfram vereinigt wird. Kupfer gehört durch sein Oxydul, welchem das unlösliche Chlorür entspricht, allerdings zum Silber, beiden schliesst sich aber das der nächsten Reihe zugehörige Quecksilber sowie aus der dritten Reihe das Thallium an; andererseits verweist das Oxyd CuO das Kupfer unzweideutig in die Reihe II zu Zink und Magnesium. Ebenso wäre das Blei wegen seines Oxydes PbO viel besser in der Reihe II der oberen Hälfte untergebracht; sein Dioxyd entspricht nur sehr wenig den entsprechenden Oxydationsstufen von Silicium und Zinn. Thallium schliesst sich, wie schon erwähnt, durch sein Hydroxyd den Alkalien an, während sein Sesquioxyd es zum Gallium und Indium stellt. Mangan könnte statt in der Reihe VII eben so gut in II wegen seines Monoxydes, in III wegen seines Sesquioxydes und in VI wegen der Mangansäure zu stehen kommen.

Ferner ist der eigentümlichen Verhältnisse zu gedenken, welche die Elemente mit niederstem Atomgewicht zeigen. Mendelejew hat dieselben einigermassen von der Tabelle ausgesondert und sie „typische“ Elemente genannt, eine Bezeichnung, die das Gegenteil von dem aussagt, was sie aussagen sollte. Denn diese Elemente repräsentieren keineswegs den Typus der horizontalen Reihen oder Familien, sondern weichen sehr erheblich in ihren Eigenschaften von denselben ab, indem sie eine ausgesprochene Tendenz zeigen, die Eigenschaften der nächsten Reihe nachzuahmen. Das Lithium bildet ein schwerlösliches Carbonat und ein leichtlösliches Bicarbonat, ein unlösliches Phosphat u. s. w., ganz wie die Elemente der zweiten Reihe, Calcium u. s. w., während die Bicarbonate der Alkalien sich schwerer lösen, als die Carbonate, und die Phosphate derselben löslich sind.[1]) Das Beryllium zeigt eine gleiche Ähnlichkeit mit dem Aluminium. Es ist oben darüber berichtet worden, wie

[1]) Auch die Bildung von Diglycolsäure durch Kochen von Monochloressigsäure mit Lithiumhydroxyd ist eine Reaktion, die den Erdalkalien, nicht aber den Alkalien zukommt.



durch diese zahlreiche Forscher veranlasst worden sind, das Atomgewicht derselben um die Hälfte zu erhöhen, um auch in den Formeln eine Analogie herzustellen. Ein Hinweis auf die allgemeine Tendenz der Elemente mit niedrigem Atomgewicht, zur folgenden Reihe hinüber zu neigen, hätte dieser Argumentation die Spitze abgebrochen. Das Bor hat man früher unbedenklich neben das Silicium gestellt, mit dem es sowohl in freiem Zustande, wie in der Fähigkeit seines Oxydes, mit den Basen in wässeriger Lösung kompliziert zusammengesetzte Salze „kondensierter" Säuren, und in der Schmelzhitze Gläser zu bilden, eine ausgesprochene Ähnlichkeit hat. Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff zeigen keine Tendenz der erwähnten Art. Doch stehen sie auch schlecht neben Titan, Vanadin und Chrom, und fänden viel besser ihren Platz neben Silicium, Phosphor und Schwefel. Beim Fluor fällt dagegen wieder eine gewisse Hinneigung zum Sauerstoff auf.

Indessen sind auch unter den Elementen von höherem Atomgewicht häufig Unregelmässigkeiten zu beobachten, die schon zum Teil erwähnt sind. Namentlich die Glieder der Gruppe Gold, Quecksilber, Thallium und Blei entsprechen sehr wenig den durch das periodische System ihnen zugewiesenen Gattungsverwandten. Vielleicht stehen diese Unregelmässigkeiten mit der Thatsache in Beziehung, dass die Unterschiede der Atomgewichte analoger Elemente keineswegs konstante, oder regelmässig ab- und zunehmende Grössen sind, sondern scheinbar unregelmässig fast zwischen dem einfachen und dem doppelten Wert wechseln, wenn man die Unterschiede der Glieder einer Reihe, z. B. der verhältnissmässig vollständigen und gut bekannten Stickstoffreihe nimmt. Die Atomgewichte derselben zeigen folgende Unterschiede:

	N	P	V	As	Nb	Sb	Di	—	Ta
Atomgewicht	14	31	51	75	94	120	146		182
Unterschied		17	20	24	19	26	26	2 × 18	

Ebenso giebt die Reihe des Bors:

	B	Al	Se	Ga	Y	Jn	La	—	Yb	Tl
Atomgewicht	11	27	44	69	89	113	138		173	204
Unterschied		16	17	25	20	24	25	2 × 17·5		31

Man darf nicht die Hoffnung hegen, dass derartige Unregelmässigkeiten durch genauere Bestimmung der Atomgewichte schwinden werden. Dazu ist die Zahl der Atomgewichte, welche bis auf eine Einheit sicher bekannt sind, schon viel zu gross. Wohl aber wird es später vielleicht möglich sein, diese und andere Unregelmässigkeiten unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen. Das periodische System macht gegenwärtig den Eindruck, als seien über ein an sich regelmässiges Schema

die Elemente einigermassen willkürlich hingestreut, so dass sie nicht ganz an die entsprechenden Stellen des Schemas hingeraten sind.

Trotz alledem darf man nicht anstehen, die Erkenntnis, dass die Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen ihrer Atomgewichte sind, als einen der wichtigsten Fortschritte, welchen die wissenschaftliche Chemie in neuerer Zeit gemacht hat, anzuerkennen. Hat doch diese Betrachtungsweise ihre Feuerprobe mehrfach bestanden, sowohl in der Voraussagung der Eigenschaften noch unbekannter Elemente, wie durch die Fingerzeige zur Korrektur falsch bestimmter Atomgewichte. Auch sei hier nochmals der innige Zusammenhang betont, welcher zwischen dem periodischen System und den anderen Grundlagen für die Bestimmung der wahren Atomgewichte besteht. Jeder Versuch, an einem anderen System von Atomgewichten, etwa den Gmelinschen „Äquivalenten", ähnliche umfassende Regelmässigkeiten zu finden, schlägt gänzlich fehl, so dass das periodische Gesetz neben dem Isomorphismus, dem Dulong-Petitschen und dem Avogadroschen Gesetz eine gleichwertige Stellung zur Bestimmung der wahren Atomgewichte einnimmt.

Drittes Kapitel. Die Molekulartheorie.

1. **Additive und cumulative Eigenschaften.** Für die molekulare Betrachtungsweise ist die Beziehung zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen von entscheidender Bedeutung. Es machen sich hier vollständige Gegensätze geltend: während gewisse Eigenschaften nur von den Atomen und gar nicht von deren Verbindungsweise abhängen, zeigen sich andere wieder nur durch die Verbindungsweise bestimmt, und sind von der Natur der Atome unabhängig; zwischen beiden sind mannigfaltige Zwischenstufen vorhanden.

Als Typus der Eigenschaften erster Art kann die Masse oder das Gewicht dienen, welches in aller Strenge unabhängig ist von irgendwelchen chemischen Änderungen. Auch die spezifische Wärme im festen Zustande gehört hierher, doch ist sie wohl nur zu einem Teil von der Verbindungsweise unabhängig; ein anderer Teil, die innere Arbeit betreffend, wird dagegen wohl von letzterer beeinflusst. Auf dem Zwischengebiet befindet sich das Lichtbrechungsvermögen, die Volumverhältnisse im festen und flüssigen Zustande und einige andere Eigenschaften. Dieselben setzen sich bei analogen Verbindungen allerdings noch additiv aus

Konstanten zusammen, welche einzelnen Elementen oder Radikalen angehören, dagegen macht sich ein Einfluss der Verbindungsweise dahin geltend, dass diese Konstanten für verschiedene Körpergruppen verschiedene Werte erhalten.

Den charakteristischen Typus der zur zweiten Gruppe gehörigen Eigenschaften stellt das Volum im gasförmigen Zustande dar. Dieses ist gänzlich unabhängig von der Zahl und Natur der Elemente und ausschliesslich durch deren Verbindungsweise bedingt. Demgemäss ist auch zuerst durch das Studium dieser Eigenschaften die Möglichkeit geschaffen worden, etwas über die Anzahl der Atome in einer Verbindung auszusagen, was mehr als eine blosse Vermutung ist. Von den anderen Eigenschaften scheint noch einigermassen die Beeinflussung des Gefrierpunkts durch gelöste Stoffe und die entsprechende Verminderung des Dampfdruckes dazu zu gehören, doch ist hierüber noch zu wenig bekannt, als dass man eine sichere Theorie darauf begründen könnte.

2. Ich will die Eigenschaften der ersten Art additive nennen, weil die Werte derselben in den Verbindungen als Summen der Werte erscheinen, welche den Bestandteilen zukommen. Die der zweiten Art sollen cumulative heissen, indem ein und derselbe Wert der Eigenschaft bestehen bleibt, wenn auch innerhalb weiter Grenzen beliebige Anhäufungen von Atomen zu bestimmten grösseren Komplexen stattfinden.

Während die additiven Eigenschaften sich für die Atomtheorie vom allergrössten Nutzen erwiesen haben, ja die Basis derselben abgeben, sind die cumulativen Eigenschaften diejenigen, durch welche die Molekulartheorie ihre Begründung und Entwicklung erfahren hat. Der Zusammenhang beider ist augenscheinlich, denn nur solche Eigenschaften, welche von der Verbindungs- und Gruppierungsweise der Elemente abhängig sind, können zu einer Erkenntnis dieser führen, und das um so sicherer, je mehr der spezielle Einfluss der Zahl und Natur der Elemente auf die Eigenschaft zurücktritt. Letzteres findet im vollkommensten Masse bei den Volumverhältnissen der Gase statt. Auf ein Gasvolum hat nur die Temperatur und der Druck Einfluss; ob im übrigen die kleinsten Teilchen desselben aus einem Atom oder beliebig vielen zusammengesetzt sind, ändert nichts, wenn nur ihre Anzahl dieselbe ist.

3. **Gasmolekeln.** Zunächst aus der Betrachtung der Volumverhältnisse gasförmiger Stoffe ist denn auch der Begriff der Molekel entstanden. Mit der ersten Aufstellung atomistischer Anschauungen trat zwar schon die Vorstellung von Atomkomplexen auf, welche aus einer geringeren oder grösseren Anzahl verschiedener Atome zusammengesetzt sind, doch wurde die Frage, ob ausser der einfachsten Anordnung solcher Gruppen,

welche sich durch je eine ganze Zahl von Atomen darstellen liess, etwa noch zusammengesetztere möglich seien, zunächst als gegenstandslos nicht gestellt.

Erst die Annahme von Avogadro, dass in gleichen Volumen verschiedener Gase gleich viel Gasteilchen enthalten seien, führte zu der Voraussetzung, dass auch grössere Komplexe anzunehmen sind, als diejenigen, die der denkbar einfachsten Anordnung entsprechen. Insbesondere für die elementaren Gase wurde die Annahme von Doppelatomen, welche als kleinste Gasteilchen funktionieren, notwendig. Es ist bereits darüber berichtet worden, wie wenig Anklang diese Anschauung zu der Zeit fand, als sie aufgestellt wurde.

Nachdem einzelne Forscher, unter ihnen namentlich Persoz[1]) wiederholt auf die Nützlichkeit der molekularen Betrachtungsweise auch rein chemischer Erscheinungen hingewiesen hatten, führten Laurent und Gerhardt (letzterer aus Strassburg gebürtig und vermutlich von Persoz, der dort wirkte, beeinflusst) dieselbe an den organischen Verbindungen durch. Auch sie stiessen zu Anfang auf lebhaften Widerspruch, doch war die Zeit weit günstiger geworden. Durch die Forschungen Grahams und insbesondere Liebigs war der Begriff der mehrbasischen Säuren gewonnen worden, die grundlegenden Arbeiten von Williamson über die gemischten Äther hatten in einem besonders lebhaft bestrittenen Falle die Richtigkeit der Formeln gezeigt, welche gleichen Volumen im gasförmigen Zustande entsprachen, so dass man wohl den Widerstand, welchen Laurent und Gerhardt fanden, mehr der heftigen und das von dem früheren Verschiedene ihrer Anschauungsweise über Gebühr hervorhebenden Art dieser Forscher zuzuschreiben hat, als sachlichen Bedenken.

Als dann durch Cannizzaro die Übereinstimmung der aus der Molekulartheorie bestimmten Atomgewichte mit den thermischen hervorgehoben wurde, stiess die Annahme der Molekulartheorie auf keinen erheblichen Widerstand mehr.

Durch die kinetische Gastheorie wurden gleichzeitig und unabhängig von chemischen Thatsachen gleichfalls ähnliche Anschauungen wahrscheinlich gemacht und als nützlich erwiesen. Die Übereinstimmung der für ganz verschiedene Wissensgebiete gemachten Hypothesen trug mächtig zu ihrer allgemeinen Aufnahme bei.

4. **Chemische Gründe für die Molekulartheorie.** Für die Bildung der Molekularanschauung waren physikalisch-stöchiometrische Hypothesen zwar der Ausgangspunkt, Boden gewann sie aber erst, als eine

---

[1]) Introd. à l'étude de la chimie moléculaire. Strassbourg 1839.



ganze Reihe rein chemischer Thatsachen durch sie Erklärung erhielten. Das verhältnismässig indifferente Verhalten der sogenannten freien gasförmigen Elemente wurde verständlich durch die Annahme, dass die Molekeln derselben aus mehrerern mit einander verbundenen Atomen bestehen, die erst von einander getrennt werden müssen, bevor sie sich mit anderen Atomen verbinden können. Die von den gewöhnlichen so abweichenden Reaktionen des „status nascendi" konnten begriffen werden, indem im Entstehungszustande sich die Elemente in einzelnen Atomen aussondern, die viel energischere Wirkungen ausüben können, als die Molekeln der „freien" Elemente.

Besonders anschaulich wurden die um jene Zeit im Vordergrunde des Interesses stehenden Substitutionserscheinungen durch die Molekulartheorie erklärt. Wenn in wasserstoffhaltigen organischen Verbindungen durch Chlor (oder Brom) ein Atom Wasserstoff nach dem anderen ersetzt wurde, so liess sich das viel besser durch die Vorstellung begreifen, dass von den zwei Atomen einer Chlormolekel das eine sich mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoff vereinigte, während das andere gleichzeitig den freigewordenen Platz besetzt ($XH + Cl_2 = XCl + HCl$), als wenn man etwa annähme, ein Chloratom entzöge der Verbindung zunächst den Wasserstoff, und der Rest vereinige sich, nachdem er kürzere oder längere Zeit selbständig bestanden habe, mit irgend einem anderen Atome Chlor ($XH + Cl = X + HCl$ und $X + Cl = XCl$). Auch können nur durch die Annahme von Chlormolekeln Cl_2 die durchaus analogen Substitutionsvorgänge der Chlorierung und der Nitrierung analog formuliert werden.

Die Zahl der Beispiele für die Nützlichkeit der Anwendung der molekularen Betrachtungsweise liesse sich leicht noch beträchtlich vermehren. Doch kann ich wohl darauf verzichten, da die Darstellungsweise der Experimentalchemie heutzutage beständig von derartigen Betrachtungen ausgeht und dieselben insbesondere die organischen Chemie gänzlich beherrschen.

5. **Anwendung der Molekulartheorie auf flüssige Verbindungen.** Da bei weitem die meisten Eigenschaften der chemischen Verbindungen additive in dem oben (S. 813) definierten Sinne sind, und das Volum im gasförmigen Zustande fast die einzige cumulative Eigenschaft darstellt, so ist die Erforschung des Molekularzustandes nicht gasförmiger Verbindungen ein Problem, zu dessen Lösung kaum die ersten Anfänge vorliegen.

Nur sehr dürftig ist der Behelf, aus der Zusammensetzung und der entsprechenden chemischen Formel auf die Molekulargrösse in der Weise zu schliessen, dass man als Molekel diejenige Zusammensetzung ansieht, in deren Formel alle Atome in ganzer Anzahl vertreten sind. Es ist leicht

ersichtlich, wie dadurch die Molekel zwar nie zu gross, aber äusserst leicht zu klein angenommen werden kann.

Auch die Übertragung der an Dämpfen erkannten Molekulargrössen auf die entsprechenden Flüssigkeiten leidet an demselben Übelstande. Sind doch die früher besprochenen Abweichungen der Dämpfe von den Gasgesetzen in der Nähe ihres Kondensationspunktes häufig, insbesondere von A. Naumann, so gedeutet worden, als vereinigten sich unter diesen Umständen mehrere Molekeln zu grösseren Aggregaten, welche dann weiter als Molekeln von grösserer Masse funktionieren. Wenn man nun auch dieser Vorstellung das entgegenhalten kann, dass der Verband solcher „Molekeln" vermutlich kein engerer ist, als der der Flüssigkeitsmolekeln überhaupt, so dass man darnach einen Flüssigkeitstropfen ebensogut als eine einzige Molekel ansehen kann, so ist durch dieselbe doch die Bedenklichkeit, die Flüssigkeitsmolekeln mit den Gasmolekeln zu identifizieren nahe gelegt, da es immerhin nicht unmöglich ist, dass innerhalb der Flüssigkeit Gruppen, welche 2, 3 oder noch mehr mal so viel Atome enthalten als die Gasmolekeln, in sich einen engeren Verband haben, als diese Gruppen innerhalb der Flüssigkeit untereinander.

Einige Aussicht auf die Möglichkeit von Schlüssen auf den Molekularzustand von Flüssigkeiten gewährt noch die Untersuchung ihrer spezifischen Wärme, doch lässt sich auch hier eben nur von der Möglichkeit sprechen. Es ist ziemlich sicher, dass die innere Arbeit der Flüssigkeiten je nach deren Molekularkonstitution merkliche Verschiedenheiten zeigen wird, wie denn auch von Reis und de Heen bei isomeren Stoffen starke Differenzen beobachtet worden sind, die nur molekularen Unterschieden zuzuschreiben sind. Wie aber diese Forschungen einstmals zur Ermittelung der Molekulargrösse sich werden verwerten lassen, lässt sich gegenwärtig um so weniger absehen, als sich nicht einmal bei Gasen einfache Verhältnisse der inneren Arbeit haben beobachten lassen, und daher selbst in diesem für eine mechanische Betrachtungsweise zugänglichsten Falle das ausschlaggebende Moment noch nicht erkannt worden ist.

Viel besser, als bei gleichartigen Flüssigkeiten hat man bei Lösungen flüssiger und fester Stoffe in Flüssigkeiten sich der Bestimmung von Molekulargrössen annähern können.

6. **Lösungen.** Von neueren Forschern, die sich mit den Eigenschaften wässeriger, insbesondere stark verdünnter Lösungen beschäftigt haben, insbesondere von J. Thomsen ist wiederholt die Idee ausgesprochen worden, die Stoffe befänden sich in sehr verdünnten Lösungen in einem Zustande, welcher dem gasförmigen nahe kommt. Die Begründung dieser Idee wird meist darin gesehen, dass die Eigenschaften solcher Lösungen

sich asymptotisch gewissen Grenzwerten nähern, für welche einfachere Beziehungen zu herrschen scheinen, als bei konzentrierteren Flüssigkeiten.

In der That lässt sich diese Anschauung besser begründen, als bisher geschehen ist, durch den Hinweis nämlich, dass für Lösungen einige Eigenschaften cumulativer Natur nachweisbar sind. Unter diesen verdient besondere Beachtung das von de Coppet aufgestellte und von Raoult so sehr erweiterte Gesetz über die Erniedrigung der Erstarrungstemperatur durch aufgelöste Stoffe (S. 411 und 416).

Nach diesen Autoren erniedrigen solche Mengen der verschiedenartigen Stoffe, welche unter einander im Verhältnis ihrer Molekulargewichte stehen, die Gefriertemperatur eines Lösungsmittels um gleich viel. Wir haben es also in der That hier mit einer cumulativen Eigenschaft zu thun. Freilich ersieht man aus den Zahlen Rüdorffs, de Coppets und Raoults, dass das angegebene Gesetz keineswegs streng ist, sondern mannigfaltige Abweichungen und Ausnahmen aufweist, doch werden dieselben sich vermutlich durch die Annahme erklären lassen, dass eben die vorausgesetzte Anzahl von Molekeln in den Lösungen gar nicht immer vorhanden ist, sondern je nach Umständen eine geringere, indem mehrere Einzelmolekeln sich zu grösseren Komplexen, Doppel- und Tripelmolekeln vereinigen.[1]) Diese Vermutung, welche L. Meyer durch die Thatsache stützt, dass derartige Lösungen beim Verdünnen mit Wasser noch viel Wärme verbrauchen, entsprechend einem progressiven Zerfall, wird auch durch quantitative Messungen gestützt werden können, wenn man an anderen cumulativen Eigenschaften derselben Lösungen einen ähnlichen Gang wird nachweisen können, wie an den Gefrierpunktserniedrigungen.

Indessen ist das Gesetz der molekularen Gefrierpunktserniedrigung zunächst noch empirischen Charakters: es existiert keine anschauliche Vorstellung, welche dasselbe auf dem Boden molekularer Betrachtungen erklärte. Von einer solchen, die der Anschauung Avogadros über die Natur der Gasmolekeln sich an die Seite stellen würde, ist dann ein weitgehender Aufschluss zu erwarten.

Eine zweite Eigenschaft von cumulativer Natur ist wahrscheinlich die Verminderung des Dampfdruckes durch gelöste Stoffe. Eine solche Verminderung tritt nicht nur ein, wenn der gelöste Stoff selbst nicht flüchtig ist, sondern auch ausnahmelos, wenn er flüchtig ist, wobei sie sich freilich als eine Verkleinerung des theoretisch zu berechnenden ge-

[1]) Ich bemerke zu spät, dass L. Meyer (Mod. Theorien, S. 327) diese Annahme schon früher ausgesprochen hat. Die gegenwärtige Anmerkung soll daher das auf S. 413 versäumte Citat ersetzen.

meinsamen Druckes ausspricht. Durch die von Guldberg theoretisch entwickelte Beziehung zur Gefrierpunktserniedrigung (S. 418) ist für diese in ihrer Gesetzmässigkeit noch äusserst wenig erforschten Verhältnisse eine ähnliche cumulative Beschaffenheit ausserordentlich wahrscheinlich gemacht. Erweist diese sich als thatsächlich bestehend, so ist damit eine Methode gewonnen, welche nicht nur für einzelne Temperaturen verwendbar ist, wie die Gefriermethode, sondern sich über das ganze Gebiet erstreckt, innerhalb dessen eine Flüssigkeit als solche zu existieren vermag. Freilich bedarf dieselbe noch sehr der experimentellen Ausbildung, da die gegenwärtigen Methoden gerade für die interessantesten Gebiete, niedrige Temperaturen und starke Verdünnungen, gänzlich unzureichend sind, doch werden unzweifelhaft die vorhandenen Schwierigkeiten sich überwinden lassen.

Eine dritte Eigenschaft wenigstens teilweise cumulativer Natur scheint sich endlich bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen geltend zu machen. Das Faradaysche elektrolytische Gesetz selbst gilt zwar nicht für molekulare, sondern für äquivalente Mengen, aber die begleitenden Erscheinungen, insbesondere die Ionenwanderung haben wohl am frühesten zu der Annahme mehrfacher Molekeln in wässerigen Lösungen geführt. Ich erinnere an die zuerst von Hittorf, und später so eingehend von Lenz studierten Verhältnisse beim Jod- und Bromcadmium (S. 557 u. 567), welche kaum eine andere Erklärung zulassen, als die Annahme von Doppel- resp. Tripelmolekeln. Im engsten Zusammenhange mit diesen Befunden stehen die von Grotrian (S. 561) bestimmten geringen Leitfähigkeiten solcher Lösungen. Auch habe ich schon darauf hingewiesen, dass die Gefrierpunktserniedrigung durch Jodcadmium eine auffällig geringe ist; ebenso findet sich bei dem elektrolytisch sich ähnlich verhaltenden Quecksilberchlorid nur eine sehr kleine Verminderung des Dampfdruckes (S. 418).

Die Summe dieser Betrachtungen ist, dass schon jetzt eine Bestimmung der Molekulargrösse gelöster Stoffe unter die ausführbaren Aufgaben gehört. Die Zahl unzweifelhafter Übereinstimmungen der aus verschiedenen Beobachtungen abgeleiteten Schlüsse ist schon gross genug, um eine ausgedehnte Untersuchung unter diesem Gesichtspunkte aussichtsreich erscheinen zu lassen. Die Ergebnisse einer solchen Untersuchung würden nicht nur über die Natur der Lösungen ausgiebigen Aufschluss geben, sondern auch für die Beurteilung der weiter unten zu erörternden Fragen über konstante oder wechselnde Valenz, und den Maximalwert, welchen diese für verschiedene Elemente annehmen kann, von massgebender Bedeutung sein.

7. **Molekeln fester Stoffe.** Bei dem grossen Mangel genauer stöchiometrischer Kenntnis der Eigenschaften fester Stoffe kann es nicht Wunder nehmen, wenn die Kenntnis der Molekularbeschaffenheit derselben sich noch in den allerersten Anfangsstadien befindet. Das am besten bekannte Gesetz der spezifischen Wärmen ist ein ausgesprochen additives und sagt über den Molekularzustand nichts aus.

Nur soviel lässt sich mit einiger Sicherheit über die Molekeln der festen Körper aussagen, dass sie wahrscheinlich von ziemlich zusammengesetzter Beschaffenheit sind. Der Schwefel enthält schon als Gas bei Temperaturen unterhalb Hellrotglut sechs Atome in der Molekel, als Flüssigkeit und fester Körper also sicher nicht weniger. Dafür sprechen ausserdem die ausschliesslich bei festen Stoffen vorkommenden Allotropien und Polymorphien, von denen der Schwefel gleichfalls gute Beispiele giebt.

Dass diese verschiedenartigen Erscheinungsformen chemisch gleicher Stoffe nur durch die Art der Aggregation zu grösseren Molekularkomplexen bedingt sind, geht mit Sicherheit daraus hervor, dass von solchen Verschiedenheiten beim Übergang in den flüssigen oder gasförmigen Zustand nicht das mindeste nachbleibt; auch sind bei Flüssigkeiten und Gasen derartige Verschiedenheiten, sogenannte physikalische Isomerien, gänzlich unbekannt. Die Ursache der Unterschiede kommt somit erst mit der Annahme des festen Aggregatzustandes zur Geltung.

Daraus geht hervor, wie hoffnungslos es ist, etwa die Krystallformen der chemischen Verbindungen aus der Formel, d. h. demjenigen Komplex von Atomen abzuleiten, welcher ganz sicher vielmals kleiner ist, als die Ansammlung von Molekeln, welche ein Krystallelement darstellt. Daher sind denn auch alle die zahlreichen Versuche, welche in dieser Richtung unternommen worden sind, resultatlos geblieben.

Viertes Kapitel. Theorie der chemischen Verbindungen.

1. **Die Anordnung der Atome in der Molekel.** Von den zahlreichen Fragen über die Natur der chemischen Verbindungen hatte die Daltonsche Atomhypothese nur die eine beantwortet, ob in diesen noch die Elemente als solche anzunehmen seien oder nicht, und zwar im bejahenden Sinne. Die chemische Verbindung war ein durch Aneinanderlagerung der Elementaratome entstandener Komplex. Über die relative Masse der Elementaratome gaben die in den beiden ersten Kapiteln des

fünften Buches dargelegten Thatsachen und Theorien Auskunft, über die Anzahl der Atome in solchen Komplexen konnte in bestimmten Fällen durch die Molekulartheorie und die derselben zu Grunde liegenden Beobachtungen Auskunft gewonnen werden. Im gegenwärtigen Kapitel soll uns die Frage nach den gegenseitigen Beziehungen der Atome innerhalb der Molekel beschäftigen.

Zwar ist das Problem ein ganz und gar hypothetisches, weil die Existenz der Atome eine Hypothese ist. Aber auf Grund dieser Hypothese hat sich eine Theorie von eminenter Fruchtbarkeit entwickeln lassen, und ganz abgesehen von allen metaphysischen Bedenken gegen die Atomtheorie (die ohnehin meist missverständlicher Art sind) liegt in den bereits erlangten Erfolgen derselben eine Gewähr dafür, dass ein weiterer Ausbau der Theorie zu brauchbaren Ergebnissen führen wird.

Freilich nicht ein Ausbau durch die Annahme irgend welcher willkürlicher Kräfte und Eigenschaften, sondern ein solcher unmittelbar aus der Grundannahme, dass die Atome endliche, begrenzte und bei demselben Elemente gleiche Körper sind, trägt die Gewähr des Erfolges in sich. Da nun jedem endlichen Quantum Materie ein Ort im Raume zukommt, welcher anderen materiellen Teilchen gegenüber bestimmbar ist, so gehört die Frage nach der relativen Stellung (oder Bewegung) der Atome in der Molekel zu den wissenschaftlich berechtigten, welche die Atomtheorie sich früher oder später stellen muss.

In der That ist die Frage auch ebenso alt, wie die Atomtheorie selbst; seitdem man chemische Verbindungen sich aus Atomen zusammengesetzt vorstellte, suchte man sich auch über das Verhältnis der zusammensetzenden Atome klar zu werden.

2. **Der elektrochemische Dualismus.** Wie bekannt, rührt die erste Theorie der chemischen Verbindungen von Berzelius her, der dieselbe auf die von ihm studierten Erscheinungen bei der Elektrolyse von Salzen begründete. Er beobachtete, dass am Zinkpole sich die Säuren, am Kupferpole die Basen der von ihm hauptsächlich untersuchten Alkalisalze ansammelten, und nach dem alten Grundsatze Stahls: woraus etwas zusammengefüget und darein es wieder zerlegt werden kann, daraus besteht es, setzte er voraus, dass Säuren und Basen die Bestandteile der Salze sein müssten. Zwar gaben die bekannten Säuren und Basen bei ihrer Verbindung auch stets Wasser aus; dieses aber wurde in ihnen präformiert angesehen und spielte in den Säuren die Rolle einer Basis, in den Basen die Rolle einer Säure; die eigentlichen Säuren und Basen waren die bekannten Verbindungen ohne das Wasser.

Gleichzeitig wurde die gewonnene Erkenntnis auf alle übrigen Kör-



pergruppen ausgedehnt. Auch Oxyde liessen sich elektrolytisch zersetzen und gaben einerseits Sauerstoff, andererseits Metall; Berzelius sah daher ganz allgemein alle Verbindungen als aus zwei Anteilen gebildet an, welche durch elektrische Anziehungskräfte zusammengehalten waren, wie sie durch solche getrennt werden konnten. Es entstand so das elektrochemische System, nach welchem die binäre Gliederung sich stufenweise auch in den verwickeltsten Verbindungen geltend macht. Alaun z. B. bestand zunächst aus schwefelsaurem Thonerdekali und Wasser; letzteres war eine binäre Verbindnng von Wasserstoff und Sauerstoff, ersteres eine ebensolche von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali. Jedes dieser Salze bestand wieder aus Schwefelsäure (SO_3) einerseits, und Metalloxyd andererseits, und diese beiden Bestandteile waren wiederum jedes für sich in Metall, resp. Schwefel und Sauerstoff gegliedert.

Diese Betrachtungsweise, deren Prinzip so einfach und anschaulich war, hat ausserordentlichen Nutzen gebracht, obwohl die Grundlage, von welcher aus sie entwickelt wurde, falsch war. Das schwefelsaure Kali zerfällt thatsächlich, wie jetzt bekannt ist, bei der Elektrolyse nicht nach dem Schema $K_2O + SO_3$, sondern nach dem Schema $K_2 + SO_4$, und das Prinzip der dualistischen Theorie von Berzelius, dass nur Verbindungen gleicher Ordnung zu höheren Verbindungen zusammentreten, steht im Widerspruch mit der Fundamentalerscheinung, aus welcher dasselbe abgeleitet wurde.

Trotz dieses Grundirrtums ist die elektrochemische Theorie für die Entwickelung der Chemie von allergrösster Bedeutung gewesen. Durch die Aufstellung der elektrochemischen Spannungsreihe wurde von Berzelius die Grundlage der vergleichenden Affinitätslehre gelegt, und die leicht verständliche und scharfe Systematik, welche die Theorie ermöglichte, hat das Studium der Chemie eminent gefördert. Sie ist auch nicht durch Aufdeckung des Irrtums über den elektrolytischen Vorgang zu Falle gebracht worden, sondern dadurch, dass ihre Nichtanwendbarkeit für ein Gebiet von Verbindungen zu Tage trat, welche zur Zeit ihrer Entwickelung noch unbekannt waren. Es sind das die nicht elektrolysierbaren organischen Verbindungen.

Der Frage nach der „Topographie der Atome" trat die elektrochemische Theorie nur wenig näher. Ausser der Annahme, dass in den Sauerstoffsalzen ein Teil des Sauerstoffes in der Basis, ein anderer in der Säure enthalten sei, brauchte sie kaum eine weitere für ihre Zwecke. Nur muss noch erwähnt werden, dass nach dieser Theorie jede zusammengesetztere Verbindung aus Atomen und Atomgruppen mit stufenweise schwächerer Bindung zwischen denselben zusammengesetzt war, so dass

die binären Glieder innerhalb des Komplexes durch ihren stärkeren inneren Zusammenhang eine Art von abgesonderter und selbständiger Existenz führten. Hier liegen die Keime der späteren Radikaltheorie.

Eine ernsthaftere Bezugnahme auf die gegenseitige Stellung der Atome in der Molekel wurde erst erforderlich, als Thatsachen bekannt wurden, welche sich auf dem Boden der Atomtheorie nicht anders erklären liessen, als durch verschiedene Atomlagerung. Es sind das die Verhältnisse der Isomerie.

3. **Die Isomerie.** Als Wöhler 1823 die Cyansäure, und Liebig 1824 die Knallsäure analysierte, ergab sich, dass beide Autoren für ihre unzweifelhaft verschiedenen Stoffe die gleiche Zusammensetzung gefunden hatten. Berzelius, welcher in seinen Jahresberichten diese Arbeiten zusammenstellte, erwog verschiedene Vermutungen, auf welche Weise der eine oder der andere Forscher in einen Irrtum gefallen sein könne,[1]) denn dass zwei derart verschiedene Stoffe eine gleiche Zusammensetzung haben könnten, erschien so unwahrscheinlich, dass die Möglichkeit gar nicht in Frage kam.

Indessen fand schon im folgenden Jahre Faraday[2]) bei Gelegenheit der Untersuchung von Kohlenwasserstoffen, welche sich in Zylindern angesammelt hatten, in denen Leuchtgas komprimiert wurde, neben dem Benzol ein Gas (das Butylen), welchem die gleiche elementare Zusammensetzung, wenn auch doppelt so grosses spezifisches Gewicht im Dampfzustande zukam wie dem längstbekannten ölbildenden Gase (Äthylen). Berzelius befreundete sich allmählich[3]) mit der Vorstellung, dass in der That gleich zusammengesetzte Stoffe verschiedene Eigenschaften haben könnten, und erinnerte seinerseits an die beiden verschieden sich verhaltenden Zinnoxyde. Fast jedes Jahr brachte nun neue Stoffe von ungleichen Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung, bis schliesslich 1830 die von Kestner in Than (Elsass) aufgefundene Traubensäure sich mit der gewöhnlichen Weinsäure in jeder Beziehung gleich zusammengesetzt erwies,[4]) während sie doch in ihren Löslichkeitsverhältnissen, in der Krystallform ihrer Salze, ihren Reaktionen von dieser unzweideutig verschieden war.

Berzelius führte daher die Erkenntnis, dass gleich zusammengesetzte Stoffe verschiedene Eigenschaften haben können, in den Besitzstand der Wissenschaft über, indem er derselben den Namen Isomerie gab.[5])

---

[1]) Berz. Jahresber. 5, 87. 1826. [2]) A. ch. ph. 30, 37. 1825. [3]) Berz. Jahresber. 6, 103. 1827. [4]) Berz. Jahresber. 11, 219. 1832. [5]) ib. 47. Hier taucht für Isomeride zuerst die iel gebrauchte Vorsilbe para auf, und von meta wird eine Andeutung gegeben, während ortho erst später erscheint.



Hierbei unterschied er bald[1]) verschiedene Fälle; für solche Verbindungen, wie Faradays Kohlenwasserstoffe, die dieselben Elemente in denselben Verhältnissen, aber nach einer verschiedenen (multiplen) Anzahl Atome enthalten, führte er den Namen polymer ein, während er solche gleich zusammengesetzte Stoffe, in denen auch die Anzahl der Atome gleich, nur ihre „Anordnung" verschieden ist, metamer nannte. Diese sehr zweckmässigen Bezeichnungen sind bis heute im Gebrauch geblieben.

4. **Die Radikaltheorie.** Die Thatsache der Isomerie ist von allergrösster Bedeutung für die theoretische Gestaltung der Chemie geworden, denn aus ihr ging hervor, dass auf die Eigenschaften eines zusammengesetzten Stoffes nicht nur die Natur und Zahl der zusammensetzenden Elementaratome von entscheidendem Einfluss waren, sondern ausserdem etwas anderes, was Berzelius zunächst hypothetisch darauf zurückführt, dass die Atome „auf verschiedene Weise zusammengelegt" seien. Dieser Gesichtspunkt wurde in der ganzen kommenden Entwicklung des Isomeriebegriffs festgehalten und gelangte zunächst durch die Annahme verschiedener „Radikale" in den Verbindungen zur Geltung. Allerdings geschah die Annahme derselben nicht zur Erklärung der Isomerieerscheinungen, sondern ganz andere Thatsachen veranlassten diese Entwicklung der elektrochemischen Lehre; wohl aber konnten manche Isomeriefälle durch die Verschiedenheit der Radikale erklärt werden.

Durch die grossartige Arbeit von Liebig und Wöhler über das Benzoyl[2]) war eine Anzahl von Stoffen bekannt geworden, welche alle denselben Atomkomplex (C_7H_5O) enthielten und aus demselben Ausgangsstoff entstanden waren. Dem unveränderlichen Anteil wurde eine besondere Rolle innerhalb der Verbindungen zugeschrieben; man dachte sich seine Atome durch stärkere Kräfte zusammengehalten, als die waren, welche die wechselnden Bestandteile fesselten. Das war die Radikaltheorie; jene stabileren Komplexe spielten in den zusammengesetzteren Stoffen dieselbe Rolle, wie die Elemente in den einfacheren, ja Liebig sprach wiederholt aus, die Radikale seien die wahren Elemente der organischen Chemie. Durch die heldenmütigen Forschungen Bunsens über das Kakodyl und Franklands vermeinte Isolierung des Äthyls wurden so viel Momente zu Gunsten der Radikaltheorie herbeigeschafft, dass sie allgemein als einzig richtige Form der Auffassung und Darstellung der Natur chemischer Verbindungen angesehen werden durfte.

Die Unklarheit in der Radikaltheorie darüber, welcher Art die engere oder stärkere Bindung der Atome innerhalb des Radikals sei, und in wie-

[1]) Berz. Jahresber. 12, 63. 1833. [2]) L. A. 3, 249. 1832.



fern sich diese von der Art der Verbindung der Radikale unter sich oder mit anderen Atomen unterscheidet, wurde nicht empfunden, weil zu jener Zeit die Probleme der chemischen Verwandtschaft überhaupt nicht in Frage kamen. Ja, späterhin nahmen einzelne Forscher nach dem Vorgange von Berzelius sogar ausdrücklich eine besondere Art der Bindung, verschieden von der gewöhnlichen, an, welche als „Paarung“ von dieser unterschieden wurde.

5. **Das Substitutionsgesetz.** Während die Radikaltheorie aus der elektrochemischen erwachsen war, und die Grundvorstellungen derselben in unveränderter Weise auf ihre neuen Einheiten anwandte, trat seit 1839, unterstützt durch immer zahlreichere Thatsachen, eine Betrachtungsweise in den Vordergrund, welche von Laurent begründet, von Dumas abwechselnd abgelehnt und verteidigt, von Berzelius auf das schärfste angegriffen, doch schliesslich sich als vollkommen berechtigt und von grösster Fruchtbarkeit erwies. Es ist dies die Idee der Substitution, die Vorstellung, dass einzelne Atome einer Verbindung durch andere ersetzt werden können, so dass der neu entstehende Stoff dem früheren analog verbleibt. Zuerst wurden derartige Beobachtungen bei der Einwirkung des Chlors auf wasserstoffhaltige organische Verbindungen gemacht; ein besonders prägnantes Beispiel bildete die von Dumas entdeckte Trichloressigsäure, in welcher drei Wasserstoffatome der Essigsäure durch ebensoviel Chloratom ersetzt waren. Die enge Beziehung der neuen Säure zur Essigsäure wurde besonders deutlich an ihrer Rückverwandlung in Essigsäure, welche Melsens entdeckte.

Mit der elektrochemischen Theorie trat die neue Betrachtungsweise auf zwei Hauptpunkten in Widerspruch. Berzelius konnte nicht zugeben, dass der „elektropositive“ Wasserstoff durch das „elektronegative“ Chlor so ersetzt werden könne, dass die Ähnlichkeit der beiden Verbindungen gewahrt blieb. Andererseits widersprach die Annahme einer Substitution, des Eintritts eines Atoms an die Stelle eines anderen, dem elektrochemischen Grundsatz der binären Gliederung. Beide Widersprüche wurden von den Vertretern der Substitutionstheorie energisch betont. Der erste führte zu dem Satz, dass nur die „Stellung“ eines Atoms in der Verbindung, nicht seine Natur auf die Eigenschaften der Verbindung von Einfluss sei. In dieser Form ist der Satz sicher falsch und fand alsbald Widerspruch;[1]) auch konnte A. W. Hofmann an den Bromsubstitutionsprodukten des Anilins bald zeigen, dass zwar je nach der Stellung die

[1]) Man sehe den berühmten Brief von S. Ch. Windler, L. A. 33, 308. 1840, der Wöhler zum Verfasser hat.

Eigenschaften der substituierenden Elemente häufig in erheblich geschwächtem Masse sich geltend machten, verschwunden waren sie jedoch nicht.

Während hier ein Kompromiss zwischen den alten und den neuen Anschauungen hergestellt werden konnte, siegte die zweite Idee der unitären Konstitution der chemischen Verbindungen vollständig über die der binären Konstitution. Diese Reform traf zusammen mit der oben geschilderten Entwicklung des Begriffs der Molekel und führte zur Aufstellung der molekularen Schemata, der chemischen Typen, auf die alsbald näher eingegangen werden soll.

Das Substitutionsgesetz wurde inzwischen mehr und mehr erweitert. Man erkannte, dass nicht nur Chlor, Brom oder Jod den Wasserstoff organischer Verbindungen substituieren konnten, sondern auch zusammengesetzte Komplexe. Hier stellten sich die Radikale der älteren Theorie als die wahren Substituenten dar, wie dies namentlich von Hofmann und Würtz an den substituierten Ammoniaken erkannt wurde. Gleichzeitig wurde die Unterscheidung zwischen Atom und Äquivalent vorbereitet, ein Atom Sauerstoff vertritt bei der Substitution nicht ein, sondern zwei Atome Wasserstoff und hat daher diesem gegenüber den doppelten Substitutionswert.

6. **Die chemischen Typen.** Dumas hatte bei der Erfassung der Substitutionsidee dieselbe seiner Gewohnheit gemäss alsbald einseitig in ihre äussersten Konsequenzen verfolgt, indem er nur die Anordnung der Atome, nicht ihre Natur als bestimmend für die Eigenschaften der Verbindungen ansah. Für ihn lag daher unmittelbar die Aufgabe vor, diese wesentlichen Formen zu erkennen. Ein Versuch, den er in der Aufstellung seiner Theorie der chemischen Typen machte, schlug indessen fehl.

Erst spätere Forschungen, wie die Williamsons über die Äther, Hofmanns und Würtz' über die organischen Ammoniake befähigten Gerhardt und Laurent, dieselbe Idee in brauchbarer Gestalt zur Geltung zu bringen. Nach ihnen leiten sich sämtliche Verbindungen von den Typen Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, Chlorwasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ und Ammoniak $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ ab, indem der Wasserstoff derselben durch andere Elemente oder Radikale ersetzt wird. Zu diesem Schema fügte später Williamson das der verdoppelten oder verdreifachten „kondensierten“ Typen und Kekulé führte die zusammengesetzten Typen ein, indem er zwei und mehr verschiedene Typen vereinigte. Bei diesen letzteren Versuchen, die Schemata mit den Thatsachen in Einklang zu bringen, kam bereits ein später wichtig gewordenes

Moment zur Geltung. Damit in den kondensierten und gemischten Typen die beiden Gruppen zusammengehalten wurden, musste ein Atom oder Radikal vorhanden sein, welches zwei Wasserstoffatome ersetzen konnte, und welches das Bindeglied abgab, indem es in jeder Gruppe ein Wasserstoffatom vertrat. Hier trat der Begriff des mehratomigen Radikals oder Elements als Bedingung für den Zusammenhang der Molekel zuerst auf.

Die Klassifizierung der chemischen Verbindungen nach Typen war von grossem Nutzen für die Wissenschaft, denn sie gestattete eine bequeme Übersicht einer grossen Zahl von Stoffen und gab Anhaltspunkte zur Darstellung neuer. Eine wirkliche Theorie der chemischen Verbindungen war sie dagegen infolge ihres rein formalen Charakters nicht. Gerhardt, ihr eigentlicher Begründer, war sich auch ganz klar darüber; er betonte immer wieder, dass seine Formeln nur als Reaktions-, nicht als Konstitutionsformeln aufzufassen seien. Auch erwies sich die Typenlehre bald als unzulänglich, dem Fortschritt der Wissenschaft zu folgen.

Das typische System war keineswegs allgemein angenommen, da sich die wichtigsten Vertreter der Radikaltheorie, welche das Substitutionsgesetz anerkannten und mit Hilfe desselben die älteren Anschauungen erweiterten, von demselben fern hielten. Insbesondere Frankland und Kolbe suchten zu einem Verständnis der chemischen Verbindungen auf einem anderen Wege zu gelangen, welcher der Natur der Elemente und den Analogien mit anorganischen Verbindungen besser Rechnung trug. So war Kolbe im stande, die Existenz von Isomeriden da vorauszusagen, wo im typischen System nur für einen Stoff Platz war, bei den Alkoholen. Und nicht nur die Existenz, auch das Verhalten dieser Stoffe wurde von Kolbe prognostiziert; wenige Jahre darauf entdeckte Friedel den sekundären Propylalkohol und bestätigte Kolbes Prognose.

So hatte wiederum ein Isomeriefall die Notwendigkeit tieferen Eingehens in das Konstitutionsproblem erwiesen. Die leitende Idee dazu fand Frankland.

7. **Die Valenztheorie.**[1]) Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die organischen Metallverbindungen machte Frankland 1852 die Bemerkung, dass ein Atom Zink, Arsen, Antimon u. s. w. stets durch eine bestimmte Anzahl einwertiger Elemente oder Radikale in seinem Verbindungsbestreben befriedigt werde, welcher Art auch diese letzteren sein mögen. Dadurch wurde der Grund zur Lehre von der Sättigungskapazität oder Valenz der Atome gelegt.

---

[1]) Da die Valenztheorie in zahlreichen Lehrbüchern eingehend abgehandelt wird, beschränke ich mich in ihrer Darstellung auf das Nöthigste.



Die Anwendung auf Kohlenstoffverbindungen machte Frankland nicht. Dieser wichtige Schritt wurde fast gleichzeitig (1858) von Couper und Kekulé gethan, welche den Kohlenstoff als vierwertig erkannten und zeigten, dass die Zusammensetzung zahlreicher Kohlenstoffverbindungen sich dadurch erklären liess. Jedes Kohlenstoffatom kann sich mit vier anderen einwertigen Atomen oder Radikalen (d. h. solchen, die ein Atom Wasserstoff substituieren) vereinigen, aber nicht mit mehreren. Die Durchführung dieser Idee verdanken wir hauptsächlich Kekulé.

In der Valenzlehre, welche die gegenwärtig herrschende Vorstellung ist, wird also angenommen, dass jedem Atom eine bestimmte und begrenzte Fähigkeit, sich mit anderen Atomen zu vereinigen zukomme. Man nennt diese Fähigkeit Valenz oder Wertigkeit, und nennt solche Atome ein-, zwei-, drei-, vierwertig u. s. w., die sich je mit einem, zwei, drei oder vier Wasserstoffatomen, oder äquivalenten Atomen resp. Radikalen vereinigen können. Kohlenstoff ist vierwertig wegen der Verbindung CH_4, Sauerstoff zweiwertig wegen OH_2. Im allgemeinen sind nun die chemischen Verbindungen derart beschaffen, dass die Valenzen der verschiedenen Atome einer Verbindung sich gerade ausgleichen. In der Essigsäure, deren rationelle Formel $HO \cdot CO \cdot CH_3$ ist, bindet zunächst das eine Kohlenstoffatom mit zwei Valenzen ein zweiwertiges Sauerstoffatom. Die dritte Valenz ist mit einer Valenz eines zweiten Sauerstoffatomes vereinigt, dessen zweite durch ein Wasserstoffatom gesättigt ist. Mit der vierten Valenz des Kohlenstoffatomes steht endlich die eines zweiten Kohlenstoffatomes in Verbindung, dessen drei andere Valenzen durch drei Wasserstoffatome gesättigt sind.

Diese Verhältnisse können nach dem Vorgang Coupers veranschaulicht werden, wenn man den Atomzeichen soviel Striche anhängt, als Valenzen thätig sind, und diese dann von Atom zu Atom vereinigt. Die Essigsäure würde folgende graphische oder Strukturformel erhalten:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & & & O & & H & & \\ & & & & \| & & | & & \\ H & - & O & - & C & - & C & - & H \\ & & & & & & | & & \\ & & & & & & H & & \end{array}$$

Eine derartige Formel ist in der That im stande, sehr mannigfaltige Beziehungen zu veranschaulichen. Sie zeigt, dass ein Wasserstoffatom sich anders verhält, als die drei anderen, weil es mit Sauerstoff zu Hydroxyl verbunden ist, während die übrigen mit Kohlenstoff vereinigt sind. Ferner verhalten sich die beiden Sauerstoffatome verschieden, indem das des Hydroxyls leichter angegriffen und entfernt wird. Endlich haben

auch die beiden Kohlenstoffatome verschiedene Funktionen; das eine, mit zwei Sauerstoffatomen verbundene, wird leicht in Kohlensäure übergehen, das andere wird sich dagegen als Methyl, CH_3, abspalten. Alle diese Beziehungen, die eben aus der Formel abgeleitet wurden, sind thatsächliche; die Strukturformeln erfüllen also in hohem Grade den Anspruch, Reaktions- und Konstitutionsformeln zu sein.

Was nun die Beurteilung der Bedeutung solcher Formeln anlangt, so ist zweierlei sorgsam zu trennen: einerseits die Lehre von der chemischen Valenz, und andererseits ihre Darstellung durch sogenannte Strukturformeln. Die erste hat einen materialen Inhalt, sie ist auf die Beobachtung begründet, dass die Elementaratome in ihrem Verbindungsbestreben durch eine gleiche Anzahl von Äquivalenten anderer Atome oder Radikale befriedigt werden können, unabhängig von der Natur der letzteren. Die Darstellung durch Strukturformeln, welche diese Thatsache gefunden hat, ist zunächst eine rein formale, sie dient nur als Gedächtnis- und Anschauungshülfsmittel, um zu zeigen, ob die Postulate der Valenzlehre erfüllt sind.

8. **Die Valenz der Elemente.** Als Einheit der Valenz nimmt man die des Wasserstoffes an, weil nach der bisherigen Erfahrung ein Atom irgend eines Elementes sich nur mit einer bestimmten Anzahl Wasserstoffatome vereinigen kann und das Gesetz der multiplen Proportionen auf die Wasserstoffverbindungen, welche nur je ein Atom anderer Elemente enthalten, keine Anwendung findet. Leider bilden nur wenige Elemente Wasserstoffverbindungen, so dass die Feststellung der Valenzwerte mit Hülfe derselben eine beschränkte ist. Mit Hülfe anderer durch Vermittelung des Wasserstoffes als einwertig erkannter Elemente (oder Radikale) ist man zu einer Erkenntnis der Valenz solcher Elemente gelangt, welche keine Wasserstoffverbindungen bilden.[1] Doch haben sich dabei erhebliche Schwierigkeiten gezeigt, welche gegenwärtig noch nicht vollständig überwunden sind.

Die bemerkenswerteste Beziehung der Valenzwerte, soweit solche bekannt sind, hat sich zum periodischen System der Elemente ergeben, indem jene sich gleichfalls als periodische Funktion der Elementaratome darstellen lassen. Die Valenz ist in der Tabelle S. 123, die ich zur Erleichterung der Übersicht hier wiederhole, in jeder Horizontalreihe konstant und nimmt von Reihe zu Reihe um je eine Einheit zu. Von der fünften Reihe ab nimmt sie eben so regelmässig ab, wenn man die Wasser-

---

[1]) Eingehendere Darlegungen findet der Leser in L. Meyers Modernen Theorien der Chemie, Breslau 1884.



stoffverbindungen als entscheidend ansieht; die Chlor- und Sauerstoffverbindungen zeigen dagegen eine fortlaufende Steigerung der Valenz. Dabei macht sich noch die früher erwähnte Zugehörigkeit einzelner Elemente zu verschiedenen Reihen geltend.

		1	2	3	4	5	6.
I	R_2O	Li	K	Rb	Cs	—	—
II	R_2O_2	Be	Ca	Sr	Ba	—	—
III	R_2O_3	B	Se	Y	La	Yl	—
IV	R_2O_4 H_4C	C	Ti	Zr	Ce	—	Th
V	R_2O_5 H_3N	N	V	Nb	Di	Ta	—
VI	R_2O_6 H_2O	O	Cr	Mo	—	W	U
VII	R_2O_7 HFl	Fl	Mn	—	—	—	—
VIII			Fe, Co, Ni	Ru, Rh, Pd		Os, Jr, Pt	
I	R_2O	Na	Cu	Ag	—	Au	—
II	R_2O_2	Mg	Zn	Cd	—	Hg	—
III	R_2O_3	Al	Ga	Jn	—	Tl	—
IV	R_2O_4 H_4R	Si	—	Sn	—	Pb	—
V	R_2O_5 H_3R	P	As	Sb	—	Bi	—
VI	R_2O_6 H_2R	S	Se	Te	—	—	—
VII	R_2O_7 HR	Ce	Br	J	—	—	—

Mendelejew hat, wie erwähnt, zuerst diese Beziehungen hervorgehoben.

8. **Konstante oder wechselnde Valenz.** Der vollständigen Durchführung der Valenztheorie haben sich, trotz der grossen Übereinstimmung zahlreicher Thatsachen mit derselben, namentlich in der organischen Chemie, doch einige namhafte Schwierigkeiten in den Weg gestellt. Vor allen Dingen ist der an die Spitze gestellte Satz, dass das Verbindungsbestreben der Elementaratome stets durch die gleiche Zahl von Äquivalenten befriedigt wird, nicht allgemein. Es giebt zahlreiche Verbindungen, welche auf gleiche Mengen eines Elementes eine verschiedene Zahl von Äquivalenten anderer Elemente aufweisen, wie z. B. Kohlenoxyd CO und Kohlensäure, CO_2; Stickstoffoxydul N_2O, Stickstoffoxyd NO, Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 und Stickstoffhyperoxyd NO_2. Es ist hervorzuheben, dass dies Körper sind, deren Gasdichte man kennt, und über deren Molekulargrösse daher kein Zweifel besteht.

Mit dieser Thatsache hat man sich auf zweierlei Weise abzufinden gesucht. Man nahm trotz derselben die Lehre von der konstanten Valenz als richtig an und nannte die Verbindungen eines Elementes, in welchen die aus der Mehrzahl der überhaupt bekannten Verbindungen gefolgerte Anzahl von Valenzen nicht befriedigt erschien, ungesättige, unter der Voraussetzung, dass es eben unter Umständen Verbindungen geben kann, in welchen einzelne Valenzen unthätig bleiben. Die Ursache, warum das

in einzelnen Fällen geschieht, und warum die Atome nicht die prinzipiell stets mögliche Anordnung, dass alle Valenzen befriedigt sind, einnehmen, blieb unerledigt, wie die Frage nach der Ursache der bestimmten Valenz überhaupt.

Andere Forscher nahmen wiederum an, dass die Valenz der Atome wechseln könne, dass z. B. im Stickstoffoxyd NO der Stickstoff ebenso wie der Sauerstoff zweiwertig sei. Auch diese Art und Weise, die thatsächlichen Verhältnisse auszudrücken, ist ebenso wenig eine Erklärung derselben, wie die Annahme von ungesättigten Valenzen. Trotzdem hat der Streit zwischen den Anhängern der konstanten und der wechselnden Valenz erbittert genug gewogt und ist auch heute nicht entschieden.

Fragt man nach dem Wege, auf welchem eine Entscheidung zu treffen wäre, so kann eine solche nur auf Grundlage einer bestimmten, wohlbegründeten Hypothese über die Natur dessen, was wir Valenz nennen, erlangt werden. Solange wir damit nur die in Äquivalenten gemessene Verbindungskapazität bezeichnen, müssen wir zugeben, dass sie zuweilen verschieden gefunden wird, und müssen daher eine wechselnde Valenz annehmen. Betrachten wir dagegen die Valenz, wie es meist geschieht, als eine den Atomen innewohnende Eigenschaft, so scheint die Annahme eines Wechsels derselben unmöglich, da wir an Atomen keine Veränderlichkeit der Eigenschaften, sondern nur eine der Zustände zugestehen können.

Es bleibt indessen noch eine Möglichkeit, die thatsächliche Verschiedenheit der Valenzwirkungen zu erklären. Wenn wir die Valenz als Folge einer Eigenschaft der Atome auffassen, deren Wirkung durch die Verschiedenheit der Zustände des Atoms, insbesondere der Bewegungszustände, modifiziert werden kann, so ist es denkbar, dass, obwohl die Ursache der Valenz unveränderlich ist, die Wirkungen dieser Ursache, eben die Valenz selbst, von Fall zu Fall verschieden erscheint.

Eine Hypothese der erwähnten Art ist in der That von van't Hoff[1]) aufgestellt worden. Indem er annahm, dass die chemische Anziehung zwischen den Atomen eine Folge der Gravitation sei, zeigte er, dass, wenn ein Atom eine von der Kugelgestalt abweichende Form besitzt, die Intensität der Anziehung auf seiner Oberfläche eine bestimmte Anzahl Maxima besitzen müsse, welche von der Form abhängt. Die Maxima können von verschiedenem Werte sein. Ist die Wärmebewegung des Atoms eine lebhafte, so werden nur die grössten Maxima ihre Atome festhalten können, und die Valenz zeigt sich entsprechend der Erfahrung bei höherer Temperatur kleiner, als bei niederer.

---

[1]) Ansichten über die organische Chemie 1, 3. Braunschweig 1878.



Diese Annahme erfüllt alle Vorbedingungen, die man an eine entwickelungsfähige Hypothese stellen muss. Sie enthält keine Voraussetzung irgend welcher besonderer Eigenschaften, sondern bezieht sich auf etwas, was den Atomen als endlichen Quantitäten Materie ohnedies zukommt, die Form. Ob sie durchführbar ist, und ob sich aus ihr deduktiv Gesetze werden ableiten lassen, durch deren Bewährung am Experimente ihre Brauchbarkeit erwiesen werden kann, muss freilich der Zukunft überlassen werden.

9. **Atom- und Molekularverbindungen.** Das Bedürfnis, für eine grosse Anzahl meist nur in fester, selten flüssiger Form bekannter Verbindungen, deren Konstitution aus den gewöhnlichen Annahmen über die Valenz der Elementaratome nicht zu erklären ist, eine Erklärung zu finden, hat die Vertreter der Lehre von der konstanten Valenz auf den Ausweg geführt, solche Verbindungen als verschieden von denen anzusehen, welche der erwähnten Form der Valenzlehre entsprechen. Man unterschied solche Verbindungen als Molekularverbindungen von den anderen, als Atomverbindungen. Erstere, zu denen Salze mit Krystallwasser, Doppelsalze, von einigen aber auch Chlorammonium und alle anderen Ammoniaksalze gerechnet werden, sollen den Zusammenhang ihrer Atome nicht den zwischen Atom und Atom wirkenden Kräften, welche die Valenz bedingen, verdanken; sondern die Molekeln, aus welchen diese Verbindungen entstehen, sollen als Ganzes wechselseitige Kräfte aufeinander ausüben, durch welche der fragliche Zusammenhang bewirkt wird.

Man hat die Molekularverbindungen erst der Lehre von der konstanten Valenz zuliebe von den Atomverbindungen unterschieden. Schon dies kann gegen sie misstrauisch machen. Dazu kommt aber, dass trotz aller Mühe ein anderer Unterschied zwischen beiden Klassen nicht hat gefunden werden können, als dass die eine bestimmten Annahmen über konstante Valenz entspricht, die andere dagegen nicht. Im übrigen gehen die Eigenschaften der einen vollkommen stetig in die der anderen über, indem man überall einen stufenweisen Abstieg geringster Zersetzlichkeit zu grösster an entsprechenden Verbindungen nachweisen kann.

Ferner ist die Grundannahme über die Natur des Unterschiedes zwischen Atom- und Molekularverbindungen nicht haltbar. Solange gar keine bestimmte Annahme über die Natur der „Valenzen" gemacht wird, hat der fragliche Unterschied überhaupt keinen Inhalt. Stellt man sich aber die Valenzen als auf dem Atom lokalisierte Maxima der Anziehung vor, so bleibt auch bei der Anziehung zwischen Molekeln nichts als die Annahme übrig, dass derartige Maxima an einem oder dem anderen Atom der Molekel sich geltend machen, und die sogenannte Anziehung der Mo-

lekeln als ganzes reduziert sich wieder auf eine solche durch die Atome. Dass Verbindungen solcher Art, welche durch die schwächeren sekundären Valenzen zusammengehalten werden, leichter als die sogenannten atomistischen einer Zersetzung unterliegen, enthält auch keinen Widerspruch.

10. **Schluss.** Die vorstehenden Betrachtungen zeigen, wie entfernt die Valenzlehre davon ist, den Namen einer Theorie der chemischen Verbindungen zu verdienen. Ihr hängt von ihrer Mutter, der Typentheorie, das bloss formale Element noch in so hohem Masse an, dass der Versuch, die thatsächlichen Verhältnisse anschaulich durch eine mechanische Hypothese zu erklären, kaum unternommen worden ist. Man lässt sich zur Zeit meist daran genügen, dass durch sie in den Strukturformeln Schemata gegeben sind, welche die vorhandenen Isomerien und möglichen Reaktionen darstellen.

Es soll damit nicht ein ungünstiges Urteil über die Bedeutung der Strukturformeln ausgesprochen sein. Dieselben stehen zu den durch sie repräsentierten Stoffen ungefähr in der Beziehung, wie die Formeln der analytischen Geometrie zu den repräsentierten räumlichen Gebilden, nur erreichen sie letztere freilich nicht entfernt in Bezug auf die Sicherheit und Vollständigkeit der Darstellung, wie dies ja dem Unterschiede der beiden Wissensgebiete entspricht. Sie gestatten daher dem Kundigen eine grosse Zahl von Schlüssen, und gewähren die Möglichkeit, eine grosse Summe von Thatsachen in einen kurzen Ausdruck zu fassen.

Als Missbrauch muss aber gerügt werden, wenn man sie als wirkliche Abbildungen der räumlichen Anordnung der Atome ansehen will. Schon die gebräuchliche Anordnung der vier Kohlenstoffvalenzen in einer Ebene steht mit den Thatsachen in Widerspruch. Nach derselben müsste es z. B. zwei isomere Methylenchloride geben, nämlich

```
   Cl
H—C—H
   Cl
```

und

```
   H
H—C—Cl
   Cl
```

während nur eines bekannt ist. Auch weist nichts auf die Möglichkeit solcher Isomerien hin. Man passt die gebräuchliche Formulierung den Thatsachen dadurch an, dass man die beiden Formelschemata für identisch erklärt, doch sind sie es an und für sich natürlich nicht.

Van't Hoff, welcher die erste mechanische Theorie der Valenz angedeutet hat, ist auch derjenige, von dem der erste Versuch einer räumlichen Formulierung der Atomschemata ausging.[1]) Speziell die Valenzen des Kohlenstoffatoms denkt er sich an den Ecken eines regulären Tetraeders wirksam. Bei dieser Auffassung ist in der That nur ein einziges

---

[1]) Die Lage der Atome im Raume, deutsch von Hermann. Braunschw. 1877.

Methylenchlorid möglich. Es ist auch oben schon angedeutet worden (S. 470), dass andere Konsequenzen dieser Anschauung in Bezug auf das optische Drehvermögen mit der Erfahrung auf das beste übereinstimmen; eine ernsthafte Erwägung der Hypothese ist somit geboten, doch ist dazu noch kaum Material vorhanden.

Fragt man sich schliesslich, wodurch die der Chemie offenbar bevorstehende Entwicklung der Strukturschemata zu einer Darstellung der räumlichen Beziehung der Atome sich wird bewirken lassen, so scheint nur ein Weg zu diesem Resultat führen zu können, die Erforschung der zwischen den Atomen wirkenden Kräfte. Können wir diess im einzelnen Falle nach Mass und Zahl bestimmen, so liegt die Möglichkeit vor, einen Rückschluss auf die relativen Lagen der Atome zu gewinnen, in welchen sie aufeinander wirken. Hier ist der Ort, wo die zu Gunsten der formalen Beziehungen vernachlässigten qualitativen Unterschiede der Atome, welche Berzelius so deutlich in seiner elektrochemischen Spannungsreihe dargestellt hatte, wieder zu ihrem Rechte kommen werden. Die Erörterung dieser Verhältnisse aber gehört der Verwandtschaftslehre an, welcher der zweite Band dieses Werkes gewidmet sein soll.

Druckfehler.

Seite		Zeile		statt		lies	
Seite	32	Zeile	15 v. oben	statt	Br	lies	AgBr
,,	33	,,	12 v. unten	,,	197.9370	,,	107.9370
,,	36	,,	4 v. o.	,,	45.3564	,,	35.3564
,,	48	,,	21 v. o.	,,	J. R. Cooke	,,	J. P. Cooke
,,	123	,,	7 v. u.	,,	R_2O I III	,,	R_2O I
,,	189	,,	14 v. o.	,,	x^{2e-x^2}	,,	$x^2e^{-x^2}$
,,	205	,,	14 v. o.	,,	$\frac{R}{\alpha}T$	,,	αRT
,,	230	,,	1 v. o.	,,	$n=1$	,,	$n=0$
,,	258	,,	22 v. o.	,,	Bernstein	,,	Börnstein
,,	260	,,	16 v. o.	,,	Verbeck	,,	Mendelejew
,,	310	,,	15 v. o.	,,	Quotienten	,,	Quantitäten
,,	428, 429			,,	Schrauff	,,	Schrauf
,,	611	Zeile	9 v. o.	,,	Absorption	,,	Adsorption
,,	680	,,	17 v. u.	,,	S. 669	,,	S. 678
,,	702	,,	14 v. u.	,,	isomorphen	,,	homologen
,,	749	,,	14 v. u.	,,	Prop. I+IV	,,	Prop. .+II

Autoren-Register.

Abaschew 360.
Abbe 424.
Abich 252.
d'Alembert 496.
Alexejew 360.
Allen 58, 163.
Alth, Th. von 702.
Amagat 135, 136, 143, 147, 204, 253, 276.
Amaury 253, 585, 594.
Ammermüller 619.
Andrews 52, 93, 266, 575, 583.
Ångström, K. 356, 423, 673, 773.
Apjohn 208.
Arago 133, 162, 163, 170, 244, 245, 425, 457, 614.
Arfvedson 80, 107.
Arndtsen 776.
Aron 641.
Arrhenius 540.
Arzruni, A. 700, 707, 720.
Auerbach 700.
Avenarius 338.
Avogadro 158, 161, 186, 755, 795, 813, 817.
Awdejew 53, 799.

Babo 404.
Baeyer, A. 751.
Bahr 67, 83, 112.
Balard 55.
Baubigny 46, 79, 90, 114.
Baumgarten 673.
Baumgartner 587.
Baumhauer, W. 682, 732.
Baynes 204.
Beckenkamp, J. 670.
Becquerel, H. 427, 478, 538.
–, E. 570.
Bède 800.
Beetz 538, 541, 604.
Beilstein 513.
Le Bel 367, 469, 470, 472, 474.
Bemmelen, J. van 790.
Bender 384.
Bérard 170, 208.
Bergmann, T. 11, 355, 671, 752.
Beringer 60.
Berlin 63, 87, 104.
Bernheimer 449.
Bernoulli, D. 111, 182, 199, 496.
Berthelot 363, 401, 402, 436, 471.
Berthollet 6, 689.
Berzelius 9, 10, 12, 18, 19, 20, 22, 41, 44, 46, 50, 51, 53, 54, 55, 56, 57, 61, 62, 63, 66, 67, 68, 69, 71, 72, 75, 76, 78, 81, 82, 84, 86, 88, 91, 92, 94, 96, 97, 99, 100, 102, 103, 104, 107, 108, 110, 112, 113, 114, 115, 117, 160, 162, 163, 171, 544, 545, 546, 551, 617, 693, 793, 794, 795, 798, 799, 820, 821, 822, 823, 824, 833.
Bettendorff, A. 761.
Beudant 373.
Bineau 148, 166, 171, 173, 368.
Biot 162, 163, 170, 244, 425, 457, 459, 461, 463, 465, 467, 688, 721, 724.
Black 574.
Blagden 407.
Blumtritt 780.
Boerhave 752.
Boltzmann 228, 459, 771.
Bongartz 49.
Borch 111.
Börnstein 258, 615.
Bosscha 258, 338.
Bottone 608.
Boullay 619.
Boussingault 101, 162, 163.
Boyle 128, 793, 795.
Brandau 170.
Brauner, B. 80, 95, 103, 800, 806.
Brauns, R. 723.
Bravais 636.
Bremer, 474.
Brewster 423, 682, 709.
Broch 280.
Brücke 510, 530.
Brühl, J. W. 444.
Brunner 486.
Buchanan 355.
Bucholz 689.
Budde 199.
Buff, H. 155, 163. 170, 171, 319, 771.
Bührig 60.
Buignet 359, 593
Buliginski 492.
Bunsen, R. 57, 60, 67, 71, 95. 112, 154, 158, 188, 231, 233, 242, 340, 341, 342, 343, 579, 747, 784, 823.
Burney 67.
Bussy 270, 359, 593, 787.

Cahours 148, 171, 178, 427.
Caignard de la Tour 266.
Cailletet 135, 253, 270.
Cannizzaro 174, 814.
Canton 252.
Carius 345.
Carlisle 543.
Carnelley 807, 808, 809.
Cavendish 162.

Cazin 221, 224.
Chappuis, P. 780, 783.
Chevrier 171.
Christiansen 717.
Chydenius 104.
Ciamician 234, 237, 240.
Clairaut 479.
Clarke 119, 120.
Classen 49.
Claus 95.
Clausius 182, 205, 211, 219, 226, 229, 275, 553, 565, 592, 748, 771, 776, 796.
Clément 208, 220.
Cleve 65, 66, 68, 80, 95, 96, 105, 106, 112, 113.
Clouet 269.
Colladon 252.
Colin 170.
Commaille 78.
Cooke 48, 59, 122.
Coppet, de 407, 410, 730, 732, 817.
Cornu 243, 460.
Coulomb 496.
Couper 827.
Crafts 164, 165, 166.
Crawford 206, 207, 752.
Credner, H. 694.
Crookes 104.
Czudnowicz 79, 109.

Dahll 91.
Dale 429, 437, 456.
Dalton 8, 15, 18, 19, 128, 145, 160, 170, 207, 278, 284, 340, 347, 793, 794.
Daniell, F. 550, 552, 682.
Davy, H. 163, 170, 171, 544.
Debray 53, 173.
Deicke 355.
Delafontaine 65, 67, 87, 105, 112.
Deluc 170.
Demoly 106.
Desains 484.
Descamps 253.
Des Cloiseaux 720.
Desormes 208, 220.
Despretz 133, 263, 285, 772.
Deville 54, 154, 165, 167, 168, 173, 174, 176, 178, 179, 427.
Dewar 85, 243.
Dexter 47.
Diehl 81.
Dittmar 297, 345, 351.
Döbereiner 116, 121.
Dölter, C. 665.
Donny 273.
Dubois-Reymond 778.
Dubosq 461.
Dubrunfaut 475, 732.
Duclaux 484, 494.
Dufet 718.
Dufour 273, 407.
Dühring 199, 201, 285, 287.
Dulong 41, 100, 133, 162, 163, 208, 218, 221, 224, 246, 426, 550, 613, 614, 615, 666, 752, 798.
Dumas 18, 26, 41, 44, 47, 50, 54, 56, 57, 59, 67, 68, 71, 73, 77, 83, 85, 87, 88, 89, 92, 97, 98, 99, 101, 102, 106, 109, 111, 114, 117, 118, 119, 121, 122, 148, 153, 162, 163, 165, 166, 167, 168, 171, 173, 616, 796, 824, 825.
Duppa 473.
Dupré 254, 358, 593.
Dutrochet 509, 529, 530.

Ebelmen 108.
Eckhard 530.
Eggertz 102.
Ekman 98.
Elsässer 326.
Engel 181.
Erck 65.
Erdmann 21, 42, 56, 57, 67, 77, 88, 94, 96, 98, 113.
Erman, G. A. 739.
Esprit 788.
Euler 423, 496.
Exner, F. 679.

Fahrenheit 752.
Faraday 269, 287, 403, 458, 477, 545, 552, 553, 569, 729, 732, 794, 822.
Favre 113, 382.
Fernet 350.
Fick 511, 531.
Figuier 787.
Filhol 788.
Fischer 12, 509, 530.
Fizeau 426, 612, 614, 615, 667—670, 719.
Flavitzki 476.
Fletcher, L. 670.
Fock, A. 718.
Fontana 778.
Foucault 426.
Foucroy 163, 688.
Fourier 511.
Franchimont 298.
Frankenheim 484, 485, 486, 636, 676, 687, 706, 735, 738.
Frankland 173, 823, 826, 827.
Franz, R. 677, 773, 777.
Fraunhofer 422.
Fremy 68, 91.
Fresenius 42.
Fresnel, A. 458, 667, 710, 727.
Friedel 826.
Fritz 608.
Fritzsche 407.
Fuchs, J. N. von 690.

Gadolin 752.
Gahn 102.
Gauss 479, 485.
Gay-Lussac 11, 41, 71, 128, 145, 156, 158, 159, 170, 171, 207, 220, 310, 363, 372, 373, 375, 379, 404, 483, 614, 616, 732, 795.
Gerardin 399.
Gerhardt 62, 148, 291, 795, 814, 825, 826.
Gerlach 387, 390.
Gernez 732.
Gerstner 497.
Gibbs 73, 74.
Girard 497, 507.
Gladstone 122, 429, 437, 442, 449, 456, 708, 808.
Glinski 367.
Gmelin, L. 80, 109, 121, 793.
Godeffroy 58, 95.
Goodwin 355.
Graham 188, 501, 505, 507, 510, 519, 522, 527, 531, 787, 814.
Grailich 679.
Grassi 253, 254.
Griffiths 403.
Groshans 287, 386.
Groth, P. 633, 635, 674, 700, 701, 702.
Grotrian 151, 274, 288, 540, 561, 563, 818.
Grotthus 552.
Guerout 504.
Guldberg 418, 818.
Guthe 788.
Guthrie 416, 417, 604.
Guyton-Morveau 269.

Haagen, A. 441.
Habermann 154.
Haensch 461.
Hagen 81, 256, 282, 484, 497.

Hagenbach 499.
Hampe 78.
Handl 504.
Hankel 562.
Hansemann 773, 777.
Harms 788.
Hauer 58, 85, 103, 395.
Hautefeuille 179.
Hauy 634, 635, 676, 688, 689, 691, 709.
Hawksbee 479.
Haycraft 208.
Hebberling 104.
Heen, P. de 391, 592, 816.
Heidenheim 342, 351.
Heintz, W. 748.
Helmholtz 234.
Hemilian 143.
Henninger 367.
Henrichsen, S. 573, 587.
Henry 305, 340, 343.
Herapath 182, 617.
Hermann 60, 65, 79, 80, 90, 102, 105, 115, 626, 755.
Herschel, J. 724, 726.
Hertz 282.
Herwig 150.
Hesse 464.
Hinrichs 304.
Hintze 703.
Hjortdahl 702, 708.
Hirn 221, 583, 585.
Hirschwald, J. 682.
Hisinger 59, 544.
Hittorff 233, 234, 546, 551, 552, 553, 557, 558, 562.
Hoek 428.
van t'Hoff 470, 472, 830, 832.
Hofmann, A. W. 157, 824, 825.
Höglund 67, 112.
Holzmann 79, 776.
Hoorweg 464.
Hoppe-Seyler 515.
Horsford 538.
Horstmann 149.
Hübener 508.
Hüfner 341, 342.
Hull 552.
Humboldt 41, 158.
Humpidge 67.
Hunter 779.
Huntington 59.
Huyghens 273, 671.

Jacobsen, E. 726.
Jacquelain 82, 92, 113, 173.
Jahn 164.
Jamin 253, 425, 434, 585, 594.
Javal 69.
Jeannel 732.
Jeannetaz 698, 774.
Jegel 60.
Jelett 460.
Jerichau 510.
Johannisjanz 516.
Johnson 58.
Johst 436.
Jolly 131, 162, 163, 256, 510, 529.
Jordan 641.
Jörgensen 95.
Joule 182, 210.
Joulin 780.
Irvine 575.
Jungfleisch 401, 469, 473, 751.
Jurin 479.

Kämpe 87.
Kanonnikow 449, 708.
Karsten 393, 617.
Kayser 781, 782, 783.
Kekulé 174, 303, 825, 827.
Kelberin, A. 790.
Kenngott 680.
Kessler 47, 51, 64.
Kestner 822.
Ketteler 247, 248, 423.
Khanikow 344.
Kirchhoff 231, 234, 242, 243, 536, 641, 773, 777.
Kirwan 163, 752.
Klaproth 688.
Klatzo 53.
Klocke, F. 722.
Koch, K. R. 675.
Kohlrausch, F. 539, 540, 546, 556, 558—561, 566, 714.
——, W. 715.
Kolacek 421.
Kolbe 826.
Konowalow 365, 368.
Kopp, H. 174, 176, 256, 261, 263, 264, 290, 292, 303, 311, 313—319, 392, 575, 581, 611, 619, 621, 698, 702, 741, 758, 761, 767, 799.
Krafft 381.
Krakau 471.
Kralovanszky 80.
Krecke 459, 462, 475.
Kremers 121, 122, 379, 381, 390, 391.
Kries 407.
Krönig 182.
Kumpf 355.
Kundt 190, 222, 362, 458 797.
Kuschel 560.

Ladenburg 549.
Lagerhjelm 109.
Lamy 104.
Landolt 258, 294, 423, 430, 431, 436, 437, 448, 456, 457, 459, 461, 464, 471, 472, 475, 476, 502, 615.
Lang, V. von 774.
Langberg 773.
Laplace 207, 208, 219, 245, 425, 479, 485, 575, 614, 752.
Laurent 54, 62, 148, 460, 693, 701, 794, 795, 814, 824, 825.
Lavoisier 4, 162, 163, 207, 575, 614, 752.
Lecocq de Boisbaudran 69, 173, 235, 238, 240, 732.
Lee 74, 89.
Lefort 64.
Legrand 403.
Lehmann, O. 695, 696, 737, 738.
Lemery 392.
Lenssen 59, 121.
Lenz, R. 542, 547, 566—568, 773, 774.
Leslie 207.
Levol 70.
Levy 258.
Lewkowitsch 474.
Leydolt 682.
Lieben 373.
Liebig 16, 18, 55, 76, 349, 510, 532, 814, 822, 823.
Liechti 87.
Link, H. F. 735.
Linnemann 367.
Lipowitz 748.
Liveing 243.
Liversidge 732.
Lockyer 243.
Loewel 732.
Long 520, 565.
Longchamp 392.
Lorentz, H. A. 249, 433.
Lorenz, L. 249, 433, 447, 456, 773, 777.
Loschmidt 193.
Lossen 321.
Louyet 68.
Löwe 110.
Löwig 170, 291.
Lowitz 732, 787.
Luca, de 69.

Ludwig 163, 510, 530, 531.
Luginin 344.
Lundquist 604.

Mackenzie 341, 352, 355.
Magnus, G. 145, 278, 279, 361, 483, 510, 530, 783.
Malaguti 110.
Mallard, E. 719, 722, 728.
Mallet 45, 81, 120.
Marbach 722, 724.
Marcet 207, 575.
Marchand 21, 42, 56, 57, 67, 77, 83, 88, 94, 96, 98, 107, 111, 155, 171, 349.
Marignac 7, 26, 52, 54, 55, 60, 61, 62, 65, 71, 77, 79, 80, 84, 85, 88, 91, 96, 101, 102, 110, 112, 113, 115, 119, 120, 522, 596, 600—603.
Martini 224.
Marum, van 133, 269.
Marx 704, 739.
Mascart 238, 247.
Masson 221, 224.
Matteucci 541.
Matthiessen 256, 615, 776.
Maumené 62, 67.
Maxwell 189, 236, 480.
Mayer, J. R. 208, 209.
—— Tob. 284.
Meier 166.
Meinecke 19, 116.
Meissner 689.
Melsens 42, 824.
Mendelejew 123, 125, 143, 266, 487, 805, 807, 810, 829.
Menshbrugge, van 732.
Meyer, C. 168.
——, L. 87, 123, 193, 194, 196, 279, 342, 350, 351, 520, 766, 772, 800, 803, 817, 828.
——, O. E. 182, 191, 193, 194, 230, 496, 786.
——, V. 156, 157, 162, 163, 164, 165, 167, 168, 171, 173.
Meyerstein 422.
Michel 381.
Miller 550, 552.
Millon 71, 78, 94.
Mitscherlich, 97, 164, 166, 167, 168, 170, 235, 239, 460, 666, 690, 692, 694, 697, 796.
Moberg 63.
Möbius 636.
Mohr 262, 609.
Mohs 676, 710.
Moitessier 181.
Möller 373.
Monge 269.
Moritz 496.
Morozzo 778.
Mosander 106.
Moser, J. 234, 237.
Mousson 481.
Muir 805.
Mulder 114. 475.
Müller, P. A. 223. 224.
——, R. 170.
Münchhausen 586.

Naccari 345.
Nasini, R. 449.
Natterer 135, 270.
Naumann, A. 149, 193, 228, 229, 304, 363, 658, 704, 816.
Neesen 588.
Neumann, F. 497, 577, 635, 673, 753, 773, 777.
Newlands 122.
Newton 219, 245, 495, 577.
Nichols 355.
Nicholson 543.
Nicklés, J. 702.
Niemann 270.
Nies 742.
Nippoldt 540.
Nilson 53, 66, 96, 105, 112, 767, 797, 799.
Nitzsch 97.
Nollet 252, 509.
Norden 778.
Nordenfeldt 82.
Nordenskjöld 377, 627.
Norlin 66.

Oerstedt 133, 252.
Offer 417.
Ohm 535.
Olczewsky 272.
Ostwald 261, 387, 730, 789.
Oudemans 428, 463, 464, 476.

Paalzow 539, 611.
Page 255, 593.
Pagenstecher 349.
Pagliani 345.
Pape, C. 582, 683.
Parrot 509, 510, 530.
Pasteur 469, 472, 473, 693, 701, 725, 738.
Pawlewski 306, 337.
Payen 787.
Pebal 170, 174.
Pekárek 679.
Peligot 63, 107, 108.
Pelletier 69.
Pelouze 21, 50, 52, 62, 88, 99, 101.
Penny 61, 88, 100.
Pepys 163.
Perkin 473. 478.
Perkins 252.
Person 596. 771.
Persoz 814.
Petersen, Th. 751.
Petit 245, 426, 613, 614, 615, 752, 798.
Pettenkofer 121.
Pettersson, O. 53, 66, 98, 744, 767, 797, 799.
Pfaff, Fr. 666.
Pfaundler 583, 584, 586, 587, 596.
Pfeifer 49.
Piccard 95.
Pictet 270.
Pierre 106, 256, 263, 313, 363, 364.
Pilling 228.
Plateau 480.
Platter 584, 586.
Playfair 170.
Plinius 748.
Plücker 233, 234, 569.
Poggendorff 16.
Poiseuille 497, 507.
Poisson 208, 485, 530.
Popp 112.
Pouillet 134, 552, 786.
Přibram 504.
Prinsep 404.
Proust 6.
Prout 19, 116.
Prytz 249.
Puchot 363, 364.

Quenstedt 634.
Quincke 482, 483, 484, 485, 490, 492, 558.

Rammelsberg 79, 87, 107 724.
Ramsay 319.
Rankine 211.
Raoult 351, 415, 418, 817.
Rath, G. vom 705.
Rawak 85.
Réaumur 738.
Redtenbacher 76.
Regnauld 387.

Regnault 43, 101, 134, 145, 152, 162, 163, 170, 173, 214, 224, 253, 279, 282, 361, 362, 575, 581, 583, 585, 611, 755, 771, 798, 799.
Reich 70.
Reis 590, 595, 816.
Reischauer 732.
Rellstab 502, 505.
Reusch, E. 671, 722, 727.
Riche 111.
Richmann 752.
Richter 11, 17, 70.
Rive, de la 207, 477, 575.
Roberts, Ch. 777.
Robinson 175, 178.
Roche, de la 208.
Romé de l'Isle 634.
Röntgen 221, 224, 458, 786.
Roscoe 77, 108, 109, 112, 173, 345, 351, 370.
Rose, H. 90, 102, 106, 171, 802.
—, G. 693, 694, 786.
—, V. 748.
Rosetti 256, 264.
Roth 142, 277.
Rothoff 73, 88.
Rouppe 778.
Roy 615.
Royer, le 616.
Rowland 587.
Rudberg 145. 719.
Rüdorff 395, 407, 412, 413, 611, 817.
Rühlmann 432.
Rumford 576.
Russel 73, 89.

Sacc 97.
Sajotschewsky 277.
Sarrau 205, 276.
Saussure 77, 778.
Savart 673.
Say 611.
Schaffgotsch 748.
Scheerer 82, 83.
Scheibler 111.
Schiel 99.
Schiff, H. 263, 381, 382, 398.
—, R. 323—326, 487, 488.
Schmidt 284, 461, 633, 735.
Schneider 46, 48, 73, 85, 88, 89, 109, 111, 467.
Schönbein 788.
Schönfeld 346.
Schoop 151.
Schorlemmer 298.
Schrauf, A. 428, 429. 436, 671, 681, 699, 700.
Schreiner 304.
Schröder, W. 291, 312, 333—337, 449—452, 456, 620, 623—625, 628—631, 755.
Schrötter 26, 92.
Schubin 79.
Schuhmeister 520.
Schuller 580, 590.
Schüller 593, 596.
Schultz-Sellac 171.
Schultze 181, 508.
Schumann 279, 289, 300.
Schuster 238.
Schützenberger 121.
Scott 85.
Seebeck 457, 676.
Sefström 93.
Segner 479.
Séguin 163.
Sénarmont 717, 773.
Setschenow 342, 345, 353.
Seubert 72, 93.
Siemens 534.
Siewert 64.
Siljeström 143.
Simmler 514.
Simon 5.
Sims 345, 346.
Slotte 508.
Smeaton 615.
Smith, A. 779.
Sohncke 636—641, 672, 685, 727.
Sommaruga 73, 89.
Sorby 374.
Soret 238. 373.
Sprengel 261.
Spring, W. 743.
Sprung 508.
Städel 279, 326.
Stahl 688, 820.
Stamo 586.
Stas 2, 3, 4, 5, 7, 13, 18, 26, 29, 43, 54, 55, 61, 62, 71, 72, 77, 82, 88, 97, 98, 101, 117, 118.
Stefan 516, 519, 529, 719.
Steno 634.
Stephan 564.
Steudel 198.
Stokes 497.
Stoney 238.
Strauss 306.
Strecker 223, 224.
Stromeyer 58, 66, 99, 101, 269, 689.
Struve 22, 52, 86, 97.
Sturm 252.
Suermann 208.
Svanberg 66, 82, 86, 94, 97, 101, 152.

Tait 606.
Terreil 44, 732.
Than 175, 176, 581.
Thénard 171, 688.
Thilorier 270.
Thomsen 596, 597—600, 816.
Thomson, J. 747.
Thomson, Th. 8, 18, 19, 50, 72, 117, 163, 170, 171, 173, 355, 476.
Thomson, W. 182, 606, 747, 785.
Thorpe 107, 320.
Tilden 170.
Tilloch 207.
Tissier 44, 387.
Tollinger 538.
Tomlinson 732.
Topsöe 717.
Troost 81, 154, 165, 167, 168, 173, 179, 180.
Troughton 615.
Tscherbatschew 732.
Tschermak, G. 332, 655.
Turner 18, 51, 54, 62, 84, 93, 96, 100, 117.

Ure 285.

Valson 382, 383, 389, 492.
Vauquelin 80, 163, 392, 688.
Velten 588.
Ventzke 461.
Verbeck 260.
Verdet 477.
Vierordt 510, 529.
Violette 732.
Vlandeeren 114.
Vogelsang, H. 737.
Vogt 776.
Voigt, W. 673.
Voit 515.
Volkmann 256, 257, 264, 493, 495.

Waals, van der 201, 272, 275, 306, 309, 336, 338.
Wackenroder 66.
Wagner 508.
Wallace 50.
Wanklyn 170, 175, 178, 298, 363.
Warburg 190, 222, 675, 797.
Warren de la Rue 368.

Wartha 580, 590.
Watts 346, 806.
Weber, H. F. 516, 604, 761, 773, 777, 786, 799.
Weeren 53.
Weisbach 221.
Weiss 634, 636, 710.
Welter 220.
Weppen 788.
Wertheim 108.
Werther 104.
Weselsky 73.
Wheatstone 537.
Wiebe 751.
Wiedemann, E. 181, 217, 218, 234, 237, 243, 342, 348, 448, 564.
—, G. 341, 500, 508, 533, 536, 537, 558, 562, 570, 571—573, 742, 743, 773, 777.
Wild 460, 514.
Wildenstein 64.
Wilhelmy 487, 786.
Wilke 575, 752.
Williamson 796, 814, 825.
Willigen, van der 719.
Wills 103.
Wilson 626.
Winkelmann 287, 296, 600, 604, 742.
Winkler 70, 73, 89.
Wleügel 573.
Woestyn 758.
Wöhler 173, 704, 729, 822, 823, 824.
Wolf 60.
Wolff 483, 486.
Wollaston 9, 18, 19, 424, 697, 793.
Wood 748.
Wrede 75, 147, 152, 173.
Wroblewski 272, 277, 349, 528.
Wüllner, A. 151, 223, 224, 258, 274, 288, 404—406, 423, 432, 586, 593, 596, 761.
Würtz 171, 176, 179, 180, 367, 825.
Wyrouboff 719.

Young 479.

Zander 326.
Zettnow 111.
Zimmermann 108, 173.
Zincke 298.
Ziz 732.
Zschiesche 79.
Züblin 164.

Sach-Register.

A.

Absorptiometer 341.
Absorption d. Lichts, Theorie 242.
Absorptionsgesetz d. Gase 340.
Absorptionskoeffizient 341.
Absorptionsspektra 241.
Acetal, Molekularrefraktion 454.
Acetaldehyd, Molekularvolum 329.
Acetessigester, Molekularrefraktion 454.
Aceton, Dampfdruck 282, 284 — Kompressibilität 254 — kritische Konstanten 277 — Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 329 — Refraktionskonstante 249 — spez. Wärme 216, 218.
Acetylchlorid, Molekularvolum 330 — spez. Wärme 591.
Acetylen, Refraktion 248.
Acrolein, Molekularrefraktion 453.
Additive Eigenschaften 812.
Adiabatische Zustandsänderung 213.
Adsorption 778 — durch Glasflächen 783 — Formel 782 — gelöster Stoffe 787, Gesetze dafür 789 — gemengter Gase 781 — Ursache 785 — von Flüssigkeiten 786.
Affinität 833 — erster Art 509 — mechanische 791.
Aggregatzustand, fester, Merkmale 605.
Aldehyd, Molekularrefraktion 452 — Refraktion 248 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224.
Alkalische Lösungen, Gefrierpunkt 416.
Alkohol, Dampfdruck 282, 283 — kritische Konstanten 277 — Molekularrefraktion 453 — Reibung 198 — spez. Wärme 216 — Wassergemenge, spez. Wärme 594.
Allylacetat, Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 328.
Allylalkohol, Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 327.
Allyläther, Molekularvolum 329.
Allyläthyläther, Molekularrefraktion 453.
Allylchlorid, Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 330.
Allylen, Refraktion 248.
Allylenchlorid, Refraktion 248.
Allyljodid, Molekularvolum 330.
Aluminium, Atomgewicht 44 — Atomvolum 631 — Atomwärme 760, 764 — Ausdehnung 615 — Refraktionsäquivalent 444.
Ameisensäure, Dampfdichte 148 — Dampfdruck 295 — Molekularrefraktion 452 — Molekularvolum 327 — spez. Wärme 591 — Volumänderung beim Neutralisieren 388 — Volumänderung beim Schmelzen 745.
Ameisensäurelösungen, Gefrierpunkt 415.
Ammoniak, Absorption 345 — Absorption in Salzlösungen 351 — Dampfdruck 284 — Gefrierpunkt der Lösungen 411 — Kompressibilität 133 — Lichtbrechung 246 — Molekularquerschnitt 193 — Molekularvolum 195 — spez. Wärme 216, 217 — spez. Wärme d. Lösungen 598 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224 — Volumänderung b. d. Absorption 355 — Zerfallen i. d. Hitze 176.
Ammoniumnitrat, spez. Wärme d. Lösungen 599.
Ammoniumsulfat, Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 414 — spez. Wärme d. Lösungen 599.
Amylacetat, Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301 — spez. Wärme 591.
Amylalkohol, Kompressibilität 254 — Molekularvolum 327 — spez. Wärme 591, 592.
Amylbenzoat, Molekularvolum 329 — spez. Wärme 592.
Amylbromid, Molekularvolum 330 — spez. Wärme 592.
Amylbutyrat, Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301 — spez. Wärme 591.

Amylchlorid, Molekularvolum 330.
Amylen, Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 327 — Refraktion 248.
Amylenbromhydrat, spez. Wärme 591.
Amylenchlorhydrat, spez. Wärme 591.
Amylenhydrat, Refraktion 248.
Amylenjodhydrat, spez. Wärme 591.
Amylenverbindungen, Zerfallen durch d. Wärme 177.
Amylformiat, Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301 — spez. Wärme 592.
Amyljodid, Molekularvolum 330 — spez. Wärme 591.
Amylisobutyrat, Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301.
Amylmercaptan, Molekularvolum 331.
Amylpropionat, Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301 — spez. Wärme 591.
Amylvalerat, Molekularvolum 328 — spez. Wärme 592.
Analoge Elemente 805.
Analogie d. Elemente 124.
Anilin, Molekularvolum, 331.
Anionen 547, 548.
Anisol, Molekularvolum 329.
Anode 548.
Antimon, Atomgewicht 46 — Atomvolum 318, 320, 632 — Atomwärme 760, 765 — Ausdehnung 615 — Refraktionsäquivalent 442, 444.
Antimonbromür, Molekularvolum 331.
Antimonchlorür, Molekularvolum 331.
Äpfelsäure, Drehvermögen 467 — rechts drehende 473 — Volumänderung beim Neutralisieren 388 — Salze, Drehvermögen 467.
Äquatoriale Lage 569.
Äquivalente, elektrolytische 548.
Äquivalenter Widerstand 774.
Äquivalentgewichte 793.
Äquivalenz, elektrochemische 545.
Aräometer 262.
Arbeit, innere, bei Flüssigkeiten 593 — innere, der Gase 225 — virtuelle 481.
Arsen, Atomgewicht 49 — Atomvolum 318, 320, 632 — Atomwärme 760, 765 — Ausdehnung 615 — Dampfdichte 167 — Refraktionsäquivalent 442, 444.
Arsenchlorür, Molekularvolum 331 — spez. Wärme 216, 592.
Arsenfluorür, Molekularvolum 331.
Arseniate, Atomwärme 770.
Arsenmetalle, Atomwärme 767.
Asaron, Krystallisation 735.
Asymmetrische Kohlenstoffatome 470.
Asymmetrisches System 637, 641 — Formen 654.
Äthan, Absorptionskoeffizient 343.
Äther, Dampfdichte 149 — spez. Wärme 216, 218.
Ätherbildung 796.
Äthylacetat, Dampfdruck 289 — Kompressibilität 254 — kritische Konstanten 277 — kritische Temperatur 308 — Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 328 — Refraktion 248, 249 — Siedepunkt 301 — spez. Wärme 216, 218, 592.
Äthylalkohol, Kompressibilität 254 — Molekularvolum 327 — Refraktion 248, 249 — spez. Wärme 591, 592.
Äthyläther, Dampfdruck 282, 283 — Kompressibilität 254 — kritische Konstanten 277 — Lichtbrechung 246 — Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 328 — Refraktion 248, 249 — Verhältnis der spez. Wärmen 225.
Äthylbenzoat, Molekularrefraktion 454 — Molekularvolum 329 — spez. Wärme 592.
Äthylbenzol, Molekularvolum 329 — spez. Wärme 591.
Äthylbromid, Molekularvolum 330 — spez. Wärme 592.
Äthylbutyrat, kritische Temperatur 308 — Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301 — spez. Wärme 591.
Äthylcarbonat, Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 328.
Äthylchloracetat, Molekularvolum 330.
Äthylchlorbutyrat, Molekularrefraktion 454.
Äthylchlorid, Molekularvolum 329 — Verhältnis der spez. Wärmen 224.
Äthylchlorpropionat, Molekularrefraktion 454.
Äthylcinnamat, Molekularvolum 329.
Äthylcrotonat, Molekularrefraktion 454.
Äthyldichloracetat, Molekularvolum 330.
Äthylen, Absorptionskoeffizient 343 — Ausdehnungskoeffizient 148 — Ausströmungsgeschwindigkeit 188 — kritische Konstanten 276 — Lichtbrechung 246 — Molekularquerschnitt 193 — Molekularvolum 195 — Refraktion 248 — spez. Wärme 216, 217 — Verhalten gegen Druck 204 — Verhältnis der spez. Wärmen 224 — Zusammendrückbarkeit 134, 140, 141 — Zustandsgleichung 205.
Äthylenacetat, Molekularrefraktion 454.
Äthylenalkohol, Molekularrefraktion 453.
Äthylenbromid, Dampfdruck 284 — Molekularvolum 330.
Äthylenbromidlösungen, Gefrierpunkte 415.
Äthylenchlorid, Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 330 — Refraktion 248, 249 — spez. Wärme 216.
Äthylenglycol, spez. Wärme 592.

Äthylformiat, Dampfdruck 289 — kritische Konstanten 277 — kritische Temperatur 308 — Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 328 — Refraktion 248, 249 — Siedepunkt 301 — spez. Wärme 592.
Äthylhydrocinnamat, Molekularrefraktion 454.
Äthylidenchlorid, Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 330 — Refraktionskonst. 249.
Äthylisobutyrat, kritische Temperatur 308 — Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301.
Äthylisovalerat, Molekularrefraktion 454.
Äthyljodid, Molekularvolum 330 — spez. Wärme 591.
Äthylnitrat, Molekularvolum 331.
Äthyloxalat, Molekularrefraktion 454 — Molekularvolum 328 — spez. Wärme 592.
Äthylphosphorchlorür, Molekularvolum 331.
Äthylpropionat, kritische Temperatur 308 — Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301 — spez. Wärme 591.
Äthylsuccinat, Molekularvolum 328.
Äthylsulfid, Molekularvolum 331 — spez. Wärme 216.
Äthyltrichloracetat, Molekularvolum 330.
Äthylvalerat, Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301 — spez. Wärme 591.
Atombewegungswärme 229.
Atomgewichte, Berechnung der 20, 24 — Bestimmungen von Stas 29 — Einheit der 19 — Geschichte der 17 — Wahl derselben 792 — Zusammenstellung derselben 115.
Atomtheorie 14.
Atomverbindungen 831.
Atomvolume d. Elemente 312, 631, 803 — fester Körper 616.
Atomwärme 752, 763.
Atropische Linien 670.
Ätzalkalien, Jonen 561.
Ätzfiguren 681.
Ausdehnung der Gase, theoretische Ableitung 185 — der Gase durch die Wärme 128 — gelöster Salze 391 — mittlere, der Krystalle 669.
Ausdehnungskoeffizient der Gase 129, 203 — kubischer und linearer 612, 615 — wahrer und mittlerer 256.
Ausdehnungskoeffizienten der Gase, Einfluss von Druck und Temperatur 147 — der Gase, Verschiedenheit der 145.
Ausscheidung fester Körper 736.
Ausserordentlicher Strahl 711.
Ausströmen der Gase 188.
Avogadros Satz 187.
Axen, optische 711 — der Wärmeausdehnung 667.
Axenwinkel, optischer; Einfluss der Temperatur 720.
Axiale Lage 569.

B.

Bandenspectrum 233.
Baryum, Atomgewicht 51 — Atomwärme 760, 766 — Refraktionsäquivalent 444.
Basis, hexagonale 651 — quadratische 649.
Benzaldehyd, Molekularvolum 329 — Molekularrefraktion 454.
Benzoesäure, Molekularvolum 329.
Benzol, Dampfdruck 282, 283 — Kompressibilität 254 — Konstitution 325, 451 — kritische Konstanten 277 — Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 329 — Refraktion 248, 249 — spez. Wärme 216, 218, 591.
Benzollösungen, Gefrierpunkte 415.
Benzoyl 823.
Benzoylchlorid, Molekularvolum 330.
Benzylalkohol, Molekularrefraktion 454 — Molekularvolum 329.
Benzylchlorid, Molekularvolum 330.
Bernsteinsäure, Volumänderung beim Neutralisieren 388.
Bernsteinsäurereihe, Schmelzpunkte 751.
Beryllium, Atomgewicht 52 — wahres Atomgewicht 799 — Atomvolum 631 — Atomwärme 763 — Refraktionsäquivalent 444.
Bichloräthan, Verhältnis der spez. Wärmen 225.
Biquadratische Pyramide 648.
Biquadratisches Prisma 649.
Birotation 475.
Blasen 484.
Blei, Atomgewicht 40, 53 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 766 — Ausdehnung 615 — Refraktionsäquivalent 444.
Bor, Atomgewicht 54 — Atomvolum 631 — Atomwärme 760, 761, 764.
Borate, Atomwärme 769.
Borchlorid, Dampfdruck 284.
Boylesches Gesetz 128.
Boyles Gesetz, Abweichungen von 133, 142 — theoretische Ableitung 183.
Brachydoma 653.
Brachypinakoid 653.
Brechende Kraft 245, 426.
Brechung des Lichts in Gasen 244.
Brechungskoeffizient 421, 422 — reduzierter 429.
Brechungskoeffizienten isomorpher Gemenge 718.

Brechungskonstante 425, 433, 436 — von Gemengen 435 — des Wassers 434.
Brechungsvermögen von Gemengen 427 — spez. 429 — spez., von Gemengen und Lösungen 431 — spez., Prüfung d. Konstanz 432.
Brom, Atomgewicht 36, 55 — Atomvolum 317, 320, 632 — Atomwärme 760, 765 — Dampfdichte 164 — Molekularvolum 330 — Refraktionsäquivalent 442, 444, 447 — spez. Wärme 216 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224.
Bromäthyl, Dampfdruck 284 — Kompressibilität 254 — Refraktion 248 — spez. Wärme 216, 218.
Brombenzol, spez. Wärme 591.
Bromide, Löslichkeitskurven 380.
Bromjod, Verhältnis d. spez. Wärmen 224.
Bromkalium, Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 414.
Brommethyl, Refraktion 248.
Bromnatrium, Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 414.
Bromoform, Molekularvolum 330.
Bromsilber, Atomgewicht 32.
Bromverbindungen, Atomwärme 767 — Reibung 198.
Bromwasserstoff, Verhältnis d. spez. Wärmen 224.
Bromwasserstoffsäure, Volumänderung b. Neutralisieren 388.
Brücke, Wheatstonesche 537.
Butan, Absorptionskoeffizient 343.
Buttersäure, Dampfdruck 295 — Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 327 — spez. Wärme 591 — Volumänderung b. Neutralisieren 388.
Butylacetat, Molekularvolum 328 — kritische Temperatur 308.
Butylaldehyd, Molekularrefraktion 453.
Butylalkohol. Molekularrefraktion 453 — — Molekularvolum 327 — spez. Wärme 591, 592.
Butylbenzoat, spez. Wärme 592.
Butylbutyrat, spez. Wärme 591.
Butylchlorid, spez. Wärme 591, 592.
Butylenchlorid, Molekularvolum 330.
Butylformiat, Molekularvolum 328.
Butylvalerat, spez. Wärme 592.

C.

Cadmium, Atomgewicht 58 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 765 — Ausdehnung 615 — Dampfdichte 168 Refraktionsäquivalent 444.
Cadmiumammoniumsulfat, Gefrierpunkt d. Lösungen 414.
Cadmiumjodid, Gefrierpunkt d. Lösungen 414.
Cadmiumnitrat, Gefrierpunkt d. Lösungen 414.
Cadmiumsalze, Elektrolyse 561.
Calcium, Atomgewicht 56 — Atomvolum 631 — Atomwärme 760, 764 — Refraktionsäquivalent 444.
Calciumkarbonat, Formen desselben 693.
Calciumnitrat, Gefrierpunkt d. Lösungen 414.
Capronsäure, Molekularrefraktion 454 — spez. Wärme 591.
Caprylacetat, spez. Wärme 591.
Caprylalkohol, Molekularvolum 327 — spez. Wärme 591, 592.
Caprylen, Molekularvolum 327.
Carbonate, Atomwärme 769.
Carbonylsauerstoff, Refraktionsäquivalent 446.
Carven, Molekularvolum 329.
Cäsium, Atomgewicht 57 — Refraktionsäquivalent 444.
Cer, Atomgewicht 59 — Atomvolum 632 — Atomwärme 766 — Refraktionsäquivalent 444.
Chemische Vorgänge 1 — Theorie d. galvanischen Wirkung 544.
Chlor, Absorption durch Salzlösungen 355 — Atomgewicht 35, 61 — Atomvolum 317 — Atomwärme 760, 764 — Gasdichte 163 — Lichtbrechung 246 — Molekularquerschnitt 193 — Molekularvolum 195 — Refraktionsäquivalent 442, 444, 446 — spez. Wärme 216 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224.
Chloral, Molekularvolum 330.
Chloralhydrat, Zerfallen i. d. Wärme 180.
Chlorammonium, Dampfdichte 175 — Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 414 — spez. Wärme d. Lösungen 598 — -Kupferchlorid, Gefrierpunkt d. Lösungen 414.
Chlorate, Atomwärme 770.
Chloräthyl, Dampfdruck 284 — Kompressibilität 254 — kritische Konstanten 277 — Lichtbrechung 246 — Molekularquerschnitt 193 — Molekularvolum 195 — Refraktion 248 — spez. Wärme 216.
Chlorbaryum, Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 414.
Chlorbenzol, Molekularvolum 330 — spez. Wärme 591.
Chlorbromäthan, Molekularvolum 330.
Chlorcalcium, Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 414 — Verminderung d. Dampfdrucks 406 — Volumänderung beim Schmelzen 741.
Chloride, Löslichkeitskurven 380.
Chlorjod, Molekularvolum 330 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224.

Chlorkalium, Atomgewicht 29 — Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 414 — spez. Wärme d. Lösungen 598.
Chlorkohlenstoff, Refraktion 248.
Chlormethyl, Molekularquerschnitt 193 — Dampfdruck 284 — Molekularvolum 195 — Refraktion 248.
Chlornatrium, Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 414 — Einfluss d. Druckes a. d. Löslichkeit 374 — Verminderung d. Dampfdruckes 406 — spez. Wärme d. Lösungen 598.
Chloroform, Dampfdruck 282, 283 — Kompressibilität 254 — kritische Konstanten 277 — Molekularvolum 329 — Refraktion 248, 249 — spez. Wärme 216, 218 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224.
Chlorsaures Natron, Elasticität 675.
Chlorsilber, Atomgewicht 31.
Chlorstrontium, Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 414.
Chlorsulfensäure, Molekularvolum 331.
Chlortoluol, Molekularvolum 330.
Chlorverbindungen, Atomwärme 767 — Reibung 198.
Chlorwasserstoff, Absorption 347 — Gefrierpunkt d. Lösungen 414 — Lichtbrechung 246 — Molekularquerschnitt 193 — Molekularvolum 195 — spez. Wärme 216 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224 — Volumänderung b. d. Absorption 355.
Chrom, Atomgewicht 63 — Atomvolum 320, 631 — Atomwärme 760, 764 — Refraktionsäquivalent 444.
Chromate, Atomwärme 769.
Chromylchlorid, Molekularvolum 332.
Colloide 527.
Correktion d. spez. Gewichts 260.
Cumulative Eigenschaften 812.
Cyan, Ausdehnungskoeffizient 145 — Lichtbrechung 246 — Molekularquerschnitt 193 — Molekularvolum 195.
Cyanäthyl, Molekularvolum 331.
Cyanchlorid, Dampfdruck 284.
Cyanmethyl, Molekularvolum 331 — Refraktion 248.
Cyanphenyl, Molekularvolum 331.
Cyanwasserstoff, Lichtbrechung 246.
Cymol, Molekularvolum 329.

D.

Daltonsches Gesetz 128.
Dampf, Definition 268.
Dampfbildung aus Flüssigkeitsgemischen 361, 363, 368.
Dampfdichte, Bestimmung der Atomgewichte aus derselben 795 — in der Nähe des Sättigungspunktes 150.
Dampfdichten, abnorme 174 — unregelmässige 148.
Dampfdruck 265, 278 — Bestimmung 278 — Gesetze 285 — von Salzlösungen 404.
Dampfdrucks- u. Gefrierpunktsverminderung, Beziehung 417.
Dämpfe, Adsorption durch Kohle 779 — Reibung 196.
Decipium, Atomgewicht 65, 95.
Dehnbarkeit 809.
Dekrement, logarithmisches 496.
Dekrescenzen, Theorie der 634.
Deltoiddodekaeder 657.
Destillation von Flüssigkeitsgemischen 364, 367.
Destillationsröhren 367.
Diallyl, Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 327.
Diallylanilin, Molekularvolum 331.
Dialyse 528.
Diamagnetismus 569, 809.
Diamant, Wärmeausdehnung 614.
Diamylen, Molekularvolum 327.
Diäthylacetal, Molekularvolum 329.
Diäthylamin, kritische Konstanten 277.
Dichloressigsäure, Volumänderung beim Neutralisieren 388.
Dichtebestimmung, Verfahren 261.
Dichte fester Körper 609.
Didichloräthan, Molekularvolum 330.
Didym, Atomgewicht 65 — Atomvolum 632 — Atomwärme 766 — Refraktionsäquivalent 444.
Diffusion 509 — gleichzeitige 522 — Grahams Versuche 510 — Theorie 511.
Diffusionserscheinungen, Erklärung 528.
Diffusionskonstanten 521 — stöchiometrische Beziehungen 525.
Dihexagonale Pyramide 651.
Dihexagonales Prisma 651.
Diisoamyl, Molekularvolum 327.
Diisobutyl, Molekularvolum 327.
Diisopropyl, Molekularvolum 327.
Diisopropylanilin, Molekularvolum 331.
Dilatometer 263 — nach Pettersson 741.
Dimethylacetal, Molekularvolum 329.
Dimethyläthylcarbinol, Molekularvolum 327.
Dimorphie 691.
Dipropylanilin, Molekularvolum 331.
Dispersionsformel 429.
Disthen 676.
Ditetragonale Pyramide 648.
Ditrigonales Prisma 662.
Domen 653.
Doppelbindung 335.
Doppelbrechung, Theorie 710 — regulärer Krystalle 721.
Doppelsalze 557.

Doppelte Bindung 445, 451.
Drehung der Polarisationsebene 457 — Theorie 727.
Drehvermögen, optisches, Gesetze 458 — spez. u. molekulares 461.
Dreifache Bindung 445.
Drillfestigkeit 607.
Druck der Gase, Theorie 182 — in absoluten Einheiten 132 — kritischer 266 — normaler 131.
Druckmodul 607.
Druckregulator 279.
Dualismus, elektrochemischer 820.
Dyakisdodekaeder 655.

E.

Eigenschaften der Elemente 803.
Einaxige Krystalle 709.
Eis, spez. Wärme 771 — Volumänderung beim Schmelzen 741.
Eisen, Atomgewicht 66 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 765 — Ausdehnung 615 — Refraktionsäquivalent 444.
Eisensulfat, Gefrierpunkt d. Lösungen 411.
Eiskalorimeter 579.
Elasticität d. Krystalle 673 — d. Molekeln 185 — fester Körper 606.
Elasticitätsgrenze 607.
Elastische Nachwirkung 607.
Elektricitätsleitung fester Körper 774, Einfluss d. Wärme 776 — u. Elektrolyse 533.
Elektrochemische Theorie 820.
Elektroden 548 — unpolarisierbare 538.
Elektrolyse 543 — Erklärung 552 — d. Salze 549 — wässeriger Lösungen 818.
Elektrolyte 546 — Widerstand 537.
Elektrolytische Leitung 533.
Elektrolytisches Gesetz 545.
Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene 477.
Elektromotorische Kraft 535.
Elemente, Atomvolum 631 — Prognose unbekannter 125 — Valenz 828.
Emission u. Absorption d. Lichtes 231.
Enantiomorphe Formen 470 — Gebilde 655.
Energie 209, 211 — aktuelle 211 — d. Gase 212, 225 — potenzielle 211.
Epichlorhydrin, Molekularvolum 330.
Erbium, Atomgewicht 67.
Erstarren 728.
Erstarrungstemperatur v. Lösungen 817.
Essigsäure, Dampfdichte 148, 149 — Dampfdruck 295 — Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 327 — Volumänderung beim Neutralisieren 388 — Volumänderung beim Schmelzen 745 — spez. Wärme 591 — wässerige, spez. Wärme 595.
Essigsäureanhydrid, Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 327.
Essigsäurelösungen, Gefrierpunkte 415.
Ester, homologe, Molekularvolume 198 — Reibungskoeffizienten 197.

F.

Faktor, spez. 286.
Ferridcyankalium, Einfluss d. Druckes auf d. Löslichkeit 374.
Feste Körper 605 — optische Eigenschaften 708.
Festigkeit 607.
Festigkeitskoeffizienten 607.
Flüchtigkeit 809.
Fluor, Atomgewicht 68 — Atomvolum 320 — Atomwärme 760, 764 — Refraktionsäquivalent 444.
Flüssigkeiten, spezifische Wärme 574 — Wärmeleitung 603.
Flüssigkeitsgemenge, spez. Wärme 593.
Flüssigkeitsgemische, Eigenschaften 358.
Flüssigkeitslinsen zur Bestimmung der Lichtbrechung 423.
Flüssigkeitsreibung, experimentelle Methoden 499 — Theorie 497.
Flüssigkeitszustand, Natur desselben 251.
Formeln, chemische 16.
Furfurol, Molekularvolum 329.

G.

Gallium, Atomgewicht 69 — Atomvolum 632 — Atomwärme 765.
Gas, Definition 268.
Gasabsorption, Theorie 347, 349.
Gase, Adsorption durch Kohle 778 — allgemeine Eigenschaften der 128 — Lösungen in Flüssigkeiten 339.
Gasgesetze, Erklärung d. Abweichungen 199.
Gasmolekeln 813.
Gay-Lussac, Gesetz von 128, 158.
Gefrieren von Lösungen 406.
Gefrierpunktserniedrigung, molekulare 411.
Gefrierpunkts- u. Dampfdruckverminderung, Beziehung 417.
Gehobene Molekelzahl 488.
Geisslersche Röhren 233.
Gemenge, Reibungskonstanten 507.
Geschwindigkeit d. Lichts 422 — d. Molekeln 187, 189.
Gewicht, spez. 259 — d. Gase 129 — d. Gase u. Dämpfe, Bestimmung 152 — fester Körper 609 — zusammengesetzter Gase 171, 173.

Gleitflächen 671.
Glimmersäule von Reusch 727.
Globuliten 737.
Glycerin, Molekularrefraktion 453.
Glycolsäure, Volumänderung beim Neutralisieren 388.
Gold, Atomgewicht 69 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 766 — Ausdehnung 615 — Refraktionsäquivalent 444.
Graphit, Ausdehnung 615.
Grundform, krystallographische 645.
Grundgesetze, krystallographische, Ableitung 643.
Grundgestalt, Wahl derselben 686.
Gyps, Härte 676.

H.

Halbschattenapparat 460.
Harmonische Verhältnisse der Spektrallinien 238.
Härte 607 — d. Krystalle 676.
Härtekurve 678.
Härteskala 678.
Häufigkeit d. Krystallflächen 686.
Hauptbrechungskoeffizienten 712.
Hemiedrie 654.
Heptan, Kompressibilität 254.
Hexagonales System 639, 642 — Formen 650 — Hemiedrie 660.
Hexakisoktaeder 646.
Hexakistetraeder 656.
Hexan, Kompressibilität 254 — Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 327.
Homogene Stoffe 1.
Homogenes Licht 423.
Homologe Spektrallinien 240 — Verbindungen, Krystallformen 702.
Homöomorphie 697.
Hydroxylsauerstoff, Refraktionsäquivalent 446.
Hyposulfite, Atomwärme 769.

I.

Indices d. Krystallflächen 646.
Indium, Atomgewicht 70 — Atomvolum 632 — Atomwärme 765 — Ausdehnung 615 — Bestimmung d. richtigen Atomgewichts 125.
Innere Arbeit bei festen Körpern 771.
Intensität d. galvanischen Stromes 535.
Interferentialrefraktor 425.
Jod, Atomgewicht 37, 71 — Atomvolum 318, 320, 632 — Atomwärme 760, 765 — Dampfdichte 165 — Refraktionsäquivalent 442, 444, 447 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224.
Jodäthyl, Dampfdruck 284 — Refraktion 248, 249.
Jodide, Löslichkeitskurven 380.
Jodkalium, Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 414.
Jodmethyl, Refraktion 248, 249.
Jodnatrium, Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 414.
Jodsilber, Atomgewicht 33 — Wärmeausdehnung 614.
Jodverbindungen, Atomwärme 767 — Reibung 198.
Jodwasserstoff, Gefrierpunkt d. Lösungen 414 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224.
Jodwasserstoffsäure, Volumänderung beim Neutralisieren 388.
Ionen 548 — Geschwindigkeit 558 — Wanderung 553 — zweiwertiger Verbindungen 560.
Iridium, Atomgewicht 71 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 766 — Ausdehnung 615.
Isoamylacetat, Molekularrefraktion 454.
Isoamylalkohol, Molekularrefraktion 453.
Isoamylformiat, kritische Temperatur 308 — Molekularrefraktion 454.
Isoamylisovalerat, Molekularrefraktion 454.
Isobaren der Adsorption 781.
Isobuttersäure, Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 327 — Volumänderung beim Neutralisieren 388 — spez. Wärme 591.
Isobutylacetat, kritische Temperatur 308 — Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301.
Isobutylaldehyd, Molekularrefraktion 453.
Isobutylalkohol, Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 327.
Isobutylbutyrat, Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301.
Isobutylformiat, Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301.
Isobutylisobutyrat, Molekularvolum 328 Siedepunkt 301.
Isobutylpropionat, kritische Temperatur 308 — Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301.
Isobutylvalerat, Molekularvolum 328 — — Siedepunkt 301.
Isodimorphie 692.
Isogonismus 700.
Isomerie 822.
Isomeromorphie 701.
Isomorphe Elemente 706 — Krystalle, optische Eigenschaften 717 — Stoffe, Atomvolum 698.
Isomorphie 690 — Anwendung zur Bestimmung d. Atomgewichte 801.

Isomorphotropie 704.
Isopropylalkohol, Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 327.
Isopropyläther, Molekularvolum 329.
Isopropylbromid, Molekularvolum 330.
Isopropylchlorid, Molekularvolum 330.
Isopropyljodid, Molekularvolum 330.
Isosterismus 623.
Isotherme Fläche in Krystallen 773.
Isothermen d. Adsorption 781.
Isotrope Körper 633 — Krystalle 709.
Isovaleraldehyd, Molekularrefraktion 453.
Isovaleriansäure, Molekularrefraktion 453 — spez. Wärme 591.

K.

Kakodyl 823.
Kali, Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 413 — spez. Wärme d. Lösungen 598.
Kalinitrat, Verminderung des Dampfdruckes 406.
Kalium, Atomgewicht 36, 72 — Atomvolum 631 — Atomwärme 760, 764 — Ausdehnung 615 — Refraktionsäquivalent 444.
Kaliumcarbonat, Gefrierpunkt der Lösungen 411, 414.
Kaliumchromat, Gefrierpunkt der Lösungen 411, 414.
Kaliumnitrat, Gefrierpunkt d. Lösungen 411 — spez. Wärme d. Lösungen 599.
Kaliumsulfat, Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 414 — Einfluss d. Druckes auf d. Löslichkeit 374 — Löslichkeit 377.
Kalk, Löslichkeit 376.
Kalkspat, Ausdehnung durch d. Wärme 666 — Elasticität 675 — Härte 676.
Kalorimeter 576.
Kampfer, Drehvermögen in Lösungen 467.
Kapillarität 479 — stöchiometrische Beziehungen 487.
Kapillaritätskonstante, Bestimmung 483 — Einfluss d. Temperatur 485.
Kathode 548.
Kationen 547, 548.
Kinetische Theorie d. Gase 182.
Knallgas, Ausströmungsgeschwindigkeit 188.
Kobalt, Atomgewicht 72 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 765 — Ausdehnung 615 — Refraktionsäquivalent 444.
Kobaltchlorür, Gefrierpunkt d. Lösungen 414.
Kohäsion d. Krystalle 671 — molekulare 487 — spezifische 482.
Kohle, Adsorption v. Gasen durch dieselbe 778 — Adsorption gelöster Stoffe durch dieselbe 787 — Entfärbungsvermögen 787 — spez. Wärme 756, 761.
Kohlenoxychlorid, Lichtbrechung 246.
Kohlenoxyd, Absorptionskoeffizient 343 — Ausströmungsgeschwindigkeit 188 — Ausdehnungskoeffizient 145 — Molekularquerschnitt 193 — Molekularvolum 195 — Volumänderung bei d. Absorption 356 — spez. Wärme 216 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224.
Kohlensäure, Absorption 344 — Absorption in Salzlösungen 350, 352 — Absorptionskoeffizient 343 — Ausdehnungskoeffizient 145 — Ausströmungsgeschwindigkeit 188 — Dampfdruck 284 — spez. Gewicht 147 — kritische Konstanten 276 — Lichtbrechung 246 — Molekularquerschnitt 193 — Molekularvolum 195 — Volumänderung bei d. Absorption 355, 356 — spez. Wärme 216, 217 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224 — Zusammendrückbarkeit 134, 138, 141 — Zustandsgleichung 205.
Kohlenstoff, Atomgewicht 75 — Atomvolum 316, 319, 320, 631 — Atomwärme 760, 761, 764 — Refraktionsäquivalent 439, 444 — Verschiedenheit der Refraktionsäquivalente 449 — Vierwertigkeit 827.
Kompressibiliät d. Flüssigkeiten 252.
Kompressionswärme d. Gase 207.
Kompressionswiderstand fester Körper 606.
Kontaktsubstanzen 474.
Kontakttheorie d. galvanischen Wirkung 544.
Kontinuitätsgleichung 536.
Korrektionen, kalorimetrische 577.
Kritische Temperatur, Gesetze 306.
Kritische Temperaturen 337.
Kritischer Zustand d. Gase 266 — Theorie 272.
Kryohydrate 416.
Krystalle 633 — optische Eigenschaften 709 — Entstehung 734 — Entwickelung 737 — Wachstum an verletzten Stellen 738 — Wärmeausdehnung 666.
Krystallformen 644.
Krystalliten 737.
Krystallographie, Grundgesetze 634.
Krystalloide 527.
Krystallstruktur, Theorie 635.
Krystallsysteme, Ableitung aus d. Elasticitätstheorie 641 — optische Bestimmung 715.
Krystallvolum 699.
Kupfer, Atomgewicht 78 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 765 — Ausdehnung 615 — Refraktionsäquivalent 444.
Kupferchlorid, Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 414.

Kupfernitrat, Gefrierpunkt d. Lösungen 414.
Kupferoxydul, Wärmeausdehnung 614.
Kupfersulfat, Einfluss d. Druckes auf d. Löslichkeit 374 — Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 414.

L.

Lamellarpolarisation 722.
Lanthan, Atomgewicht 79 — Atomvolum 632 — Atomwärme 766.
Legierungen, Elektricitätsleitung 776.
Leitfähigkeit von Lösungen, Einfluss d. Alkohols 564, 566 — für Wärme u. Elektricität 809 — u. Diffusion 565, 567 — u. Reibung von Lösungen 562.
Leitungswiderstand, elektrischer 533.
Leitvermögen, Definition 534 — elektrisches 534 — Maximum 541 — molekulares 541 — wässeriger Lösungen 540 — u. Ionenwanderung 559.
Licht, Geschwindigkeit 422.
Lichtbrechung in Flüssigkeiten 421 — in festen Körpern, Einfluss d. Temperatur 719.
Linienspektrum 234.
Linksdrehende Stoffe 458.
Lithium, Atomgewicht 37, 80 — Atomvolum 631 — Atomwärme 760, 763 — Refraktionsäquivalent 444.
Lithiumlicht, Wellenlänge 423.
Longuliten 737.
Löslichkeit, Einfluss d. Druckes 373 — Einfluss d. Lösungsmittels 378 — Einfluss d. Temperatur 375, 377 — von Salzen in wässerigem Alkohol 398 — gemengter Salze 392.
Löslichkeitskurve 375.
Lösungen 339 — Drehvermögen 462 — Einfluss d. Schwere 372 — Einfluss d. Temperatur 373 — als Elektrolyte 547 — von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten 357, 360 — gesättigte 372 — Kapillaritätskonstanten 491 — Moduln d. Kapillarität 492 — fester Körper 371 — Molekeln in denselben 817 — spez. Wärme 596 — übersättigte 372 — Zustand d. gelösten Körper 734.
Luft, Ausdehnungskoeffizient 145 — Gewicht eines Liters 130 — Lichtbrechung 246 — spezif. Volum 130 — spezif. Wärme 216.

M.

Magnesium, Atomgewicht 82 — Atomvolum 631 — Atomwärme 760, 764 — Ausdehnung 615 — Refraktionsäquivalent 444.
Magnesiumnitrat, Gefrierpunkt d. Lösungen 414.
Magnesiumsulfat, Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 414 — spez. Wärme d. Lösungen 599, 602.
Magnetismus 569, 809 — chemischer Verbindungen 570, 572 — Einfluss d. Konstitution 573 — Einfluss d. Temperatur 572 — molekularer 572 — organischer Verbindungen 573 — spezifischer 571.
Makrodoma 653.
Makropinakoid 653.
Mandelsäure, künstliche 474.
Mangan, Atomgewicht 84 — Atomvolum 631 — Atomwärme 760, 764 — Refraktionsäquivalent 444.
Manganammoniumsulfat, Gefrierpunkt d. Lösungen 414.
Manganchlorür, Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 414.
Mangannitrat, Gefrierpunkt d. Lösungen 414.
Mangansulfat, Gefrierpunkt d. Lösungen 414.
Margariten 737.
Mariottesches Gesetz 128.
Materie, Unvernichtbarkeit der 4.
Mehrbasische Säuren 814.
Mesitylen, Molekularrefraktion 454 — Molekularvolum 329 — spez. Wärme 591.
Metalle, Volumänderung beim Schmelzen 742.
Metamerie 823 — physikalische 695.
Methacrylsäure, Molekularrefraktion 453.
Methan, Absorptionskoeffizient 343 — Ausströmungsgeschwindigkeit 188 — kritische Konstanten 276 — Lichtbrechung 246, 248 — Molekularquerschnitt 193 — Molekularvolum 195 — spez. Wärme 216 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224 — Zusammendrückbarkeit 134, 142 — Zustandsgleichung 205.
Methylacetat, Dampfdruck 289 — Kompressibilität 254 — kritische Konstanten 277 — Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 328 — Refraktion 248, 249 — Siedepunkt 301 — kritische Temperatur 308 — spez. Wärme 592.
Methylal, Molekularrefraktion 453 — Verhältnis d. spez. Wärmen 225.
Methylalkohol, Dampfdruck 282, 284 — Kompressibilität 254 — Molekularrefraktion 452 — Molekularvolum 327 — Refraktion 248, 249 — spez. Wärme 591, 592.
Methyläther, Dampfdruck 284 — Molekularquerschnitt 193 — Molekularvolum 195 — Refraktion 248 — Verhältnis d. spez. Wärmen 225.

Methylbenzoat, Molekularrefraktion 454 — Molekularvolum 329 — spez. Wärme 592.
Methylbromid, Molekularvolum 330.
Methylbutyrat, Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301 — spez. Wärme 591.
Methyldisulfid, Molekularvolum 331.
Methylenchlorid, Molekularvolum 329 — Verhältnis der spez. Wärmen 224.
Methylformiat, Dampfdruck 289 — Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301.
Methylhexylcarbinol, Molekularrefraktion 454.
Methylhexylketon, Molekularrefraktion 454 — Molekularvolum 329.
Methylisobutyrat, kritische Temperatur 308 — Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301.
Methylisovalerat, Molekularrefraktion 453.
Methyljodid, Molekularvolum 330.
Methyloxalat, Dampfdruck 284 — Molekularvolum 328.
Methylpropionat, Dampfdruck 289 — kritische Temperatur 308 — Molekularvolum 328 — Refraktionskonstante 249 — Siedepunkt 301 — spez. Wärme 591.
Methylpropylcarbinol, optisch aktives 473.
Methylsalicylat, Molekularvolum 329.
Methylsalicylsäure, Molekularrefraktion 454.
Methylvalerat, Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301 — spez. Wärme 591.
Milchsäure, Molekularrefraktion 453 — optische Aktivität 469 — Volumändeänderung beim Neutralisieren 388.
Milchzucker, Birotation 475.
Mimicry, krystallographische 704.
Mischkrystalle, Bildung 706 — Winkel derselben 700.
Mischungsmethode zur Bestimmung der spez. Wärme 575.
Moduln d. Dichte 383.
Molekeln 161, 795 — Anordnung d. Atome 819 — fester Körper 630 — fester Stoffe 819 — flüssiger Stoffe 815 — Geschwindigkeit 189 — Querschnitt 192 — Volum 193 — Weglänge 190.
Molekulares Drehvermögen, multiple Beziehungen 475.
Molekulargewicht d. Gase aus d. spez. Gewicht 169.
Molekulartheorie 812, 815.
Molekularverbindungen 831.
Molekularvolum 310 — der Gase 193 — von Flüssigkeiten 313, 315.
Molekularwärme 753, 757.
Molekularwärmen v. Lösungen 601.
Molybdän, Atomgewicht 86 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 765.
Molybdate, Atomwärme 769.
Monochloressigester, Molekularrefraktion 453.
Monochloressigsäure, Dampfdichte 148 — Volumänderung b. Neutralisieren 388.
Monodichloräthan, Molekularvolum 330.
Monosymmetrisches System 638, 642 — Formen 653.
Monotrichloräthan, Molekularvolum 330.
Morphotropie 702.
Mutterlauge 738.
m-Xylol, Molekularvolum 329.

N.

Naphtalin, Molekularvolum 329.
Natrium, Atomgewicht 37, 87 — Atomvolum 631 — Atomwärme 760, 764 — Ausdehnung 615 — Refraktionsäquivalent 442, 444.
Natriumacetat, Gefrierpunkt d. Lösungen 414 — spez. Wärme d. Lösungen 599.
Natriumcarbonat, spez. Wärme d. Lösungen 599.
Natriumlicht, Wellenlänge 423.
Natriumnitrat, Gefrierpunkt d. Lösungen 411 — Löslichkeit 377 — spez. Wärme d. Lösungen 599.
Natriumsulfat, Einfluss d. Druckes auf d. Löslichkeit 374 — Gefrierpunkt d. Lösungen 414 — Löslichkeit 376 — spez. Wärme d. Lösungen 599.
Natron, Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 413 — spez. Wärme der Lösungen 598.
Natürliche u. künstliche Stoffe 473.
Negative Doppelbrechung 712.
Nickel, Atomgewicht 88 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 765 — Ausdehnung 615 — Refraktionsäquivalent 444.
Nickelchlorür, Gefrierpunkt d. Lösungen 414.
Nickelnitrat, Gefrierpunkt d. Lösungen 414.
Nickelsulfat, Gefrierpunkt d. Lösungen 414.
Niobium, Atomgewicht 90 — Atomvolum 632.
Nitrate, Atomwärme 770 — Löslichkeitskurven 380.
Nitrobenzol, Molekularvolum 331.
Nitrobenzollösungen, Gefrierpunkte 415.
Normalzustand der Gase 131.
Norwegium, Atomgewicht 91.
Nullpunkt, absoluter 129.

O.

Oberfläche, kapillare 481.
Oberflächenspannung 479 — v. Flüssigkeitsgemischen 494 — geschmolzener Stoffe 490.
Ohmsches Gesetz 535.
Oktaeder 647.
Önanthol, Molekularrefraktion 454 — spez. Wärme 591.
Önanthsäure, Molekularrefraktion 454.
Optische Konstanten d. Krystalle 711.
Ordentlicher Strahl 711.
Organische Verbindungen, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 415 — spez. Wärme 591.
Osmium, Atomgewicht 81 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 766 — Ausdehnung 615.
Osmometer 529.
Osmose 509, 528, 529 — Erklärung 530.
Osmotischer Äquivalent 529.
Oxalsäure, Volumänderung beim Neutralisieren 388.
Oxyde, Atomvolum 619 — Atomwärme 768 — Molekularvolum 807 — Regelmässigkeit i. d. Zusammensetzung 125.
o-Xylol, Molekularvolum 329.

P.

Palladium, Atomgewicht 91 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 765 — Ausdehnung 615 — Refraktionsäquivalent 444.
Papier, Trennungswirkungen 788.
Paraldehyd, Molekularrefraktion 454 — Molekularvolum 329.
Parallelosterismus 623.
Paramagnetismus 569.
Parameter 644.
p-Äthyltoluol, Molekularvolum 329.
Pentachloräthan, Molekularvolum 330.
Pentagonale Hemiedrie 655.
Pentagondodekaeder 656.
Pentan, Kompressibilität 254 — Molekularvolum 327.
Perchlorate, Atomwärme 770.
Perchloräthan, Dampfdruck 283.
Perchloräthylen, Molekularvolum 330.
Periodisches Gesetz 803.
Periodisches System d. Atomgewichte 123.
Permanganate, Atomwärme 770.
Phenetol, Molekularvolum 329.
Phenol, Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 329.
Phenylpropylalkohol, Molekularrefraktion 454.
Phosphate, Atomwärme 770.
Phosphenylchlorür, Molekularvolum 331.
Phosphor, Atomgewicht 91 — Atomvolum 318, 320, 631 — Atomwärme 760, 764 — Dampfdichte 167 — Refraktionsäquivalent 442, 444 — Volumänderung beim Schmelzen 739.
Phosphorbromür, Molekularvolum 331.
Phosphorchlorür, Dampfdruck 284 — Molekularvolum 331 — spez. Wärme 216, 592.
Phosphoroxychlorid, Molekularvolum 331.
Phosphorpentachlorid, Zerfallen in der Wärme 178.
Phosphorsulfochlorid, Molekularvolum 331.
Phosphorwasserstoff, Lichtbrechung 246.
Phosphorylbromchlorid, Molekularvolum 331.
Picolin, Molekularvolum 331.
Pinakoide 653.
Plagiedrische Hemiedrie 655.
Platin, Atomgewicht 92 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 766 — Ausdehnung 615 — Refraktionsäquivalent 444.
Polarisation 538.
Polarisationsapparate 460.
Polarisationsebene, Drehung 457.
Polaristrobometer 460.
Polymerie 823 — physikalische 695.
Polymorphe Formen, Umwandlung 694.
Polymorphie 691.
Positive Doppelbrechung 712.
Potenzialdifferenz 533.
Primitivgestalt 635.
Propargylacetat, Molekularrefraktion 453.
Propargylalkohol, Molekularrefraktion 454.
Propargyläthyläther, Molekularrefraktion 453.
Propionsäure, Dampfdruck 295 — Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 327 — Volumänderung beim Neutralisieren 388.
Propionylchlorid, spez. Wärme 591.
Proportionen, konstante 6 — multiple 8.
Propylacetat, kritische Temperatur 308 — Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301 — spez. Wärme 591.
Propylaldehyd, Molekularrefraktion 453 spez. Wärme 591.
Propylalkohol, Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 327 — spez. Wärme 591, 592.
Propyläther, Molekularvolum 328.
Propyläthyläther, Molekularrefraktion 453.
Propylbenzol, Molekularvolum 329.
Propylbromid, Molekularvolum 330 — spez. Wärme 591, 592.

Propylbutyrat, kritische Temperatur 308 — Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301.
Propylchlorid, Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 330 — spez. Wärme 591, 592.
Propylen, Refraktion 248.
Propylenbromid, Molekularvolum 330.
Propylenglycol, Molekularvolum 327 — optisch aktives 474.
Propylformiat, Dampfdruck 289 — kritische Temperatur 308 — Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301 — spez. Wärme 592.
Propyljodid, Molekularvolum 330 — Refraktionskonstante 249 — spez. Wärme 591.
Propylisobutyrat, kritische Temperatur 308 — Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301.
Propylpropionat, kritische Temperatur 308 — Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301 — spez. Wärme 591.
Propylvalerat, Molekularvolum 328 — Siedepunkt 301 — spez. Wärme 591.
Prouts Hypothese 116.
Punktsysteme, regelmässige 636.
Pyknometer 261.
Pyramidale Hemiedrie 659, 661.
Pyramide, rhombische 652.
Pyramiden 648.
Pyramidenoktaeder 647.
Pyramidentetraeder 657.
Pyramidenwürfel 647.
Pyrosulfurylchlorid, Molekularvolum 331.

Q.

Quadratisches Prisma 649.
Quadratisches System 640, 642 — Formen 648 — Hemiedrie 658.
Quarz, Zirkularpolarisation 724.
Quecksilber, Atomgewicht 93 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 766 — Dampfdichte 168 — Dampfdruck 282, 284 — Refraktionsäquivalent 444 — Verhältnis d. spez. Wärmen 222, 224.
Quecksilbereinheit 534.

R.

Radikale, mehratomige 826.
Radikaltheorie 823.
Randwinkel 479.
Rationale Axenschnitte 634.
Rechtsdrehende Stoffe 458.
Reflexion, totale 424.
Refraktionsäquivalent 437, 441.
Refraktionsäquivalente 808 — der Elemente 444 — nach Lorenz 448.
Refraktionssteren, Theorie 449.
Refraktionsvermögen 428.
Refraktometer 424.
Reguläres System 640, 643 — Formen 646 — Hemiedrie 654.
Reibung der Alkohole, Chlor-, Brom- u. Jodverbindungen 198 — d. Dämpfe 196 — d. Flüssigkeiten 495 — d. Gase 191 — homologer Ester 197.
Reibungskoeffizient 501.
Reibungskonstanten, stöchiometr. Beziehungen 501.
Reihen, arithmetische d. Atomgewichte 121.
Rheostat 537.
Rhodankalium, Gefrierpunkt d. Lösungen 414.
Rhodanmethyl, Molekularvolum 331.
Rhodium, Atomgewicht 94 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 765 — Ausdehnung 615 — Refraktionsäquivalent 444.
Rhombendodekaeder 648.
Rhombische Sphenoide 663.
Rhombisches System 639, 642 — Formen 652.
Rhomboeder 661.
Rhomboedrische Hemiedrie 661 — Tetartoedrie 662.
Rotationsdispersion 460.
Rubidium, Atomgewicht 95 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760 — Refraktionsäquivalent 444.
Ruthenium, Atomgewicht 95 — Atomvolum 632 — Atomwärme 765 — Ausdehnung 615.

S.

Saccharimeter 461.
Salicylaldehyd, Molekularrefraktion 454.
Salmiak, abnorme Krystalle 704 — Dampfdichte 175.
Salpetersäure, Gefrierpunkt d. Lösungen 414 — von konstantem Siedepunkt 371 — spez. Wärme d. Lösungen 598 — Volumänderung beim Neutralisieren 388.
Salzbildung, Theorie 820.
Salzlösungen, Absorption v. Gasen 349 — spez. Gewicht 384 — Reibungskonstanten 508.
Salzsäure, Dampfdichte wässeriger 368 — von konstantem Siedepunkt 371 — spez. Wärme d. Lösungen 598 — Volumänderung beim Neutralisieren 388.
Samarium, Atomgewicht 95.
Sauerstoff, Absorptionskoeffizient 342 — Atomgewicht 41 — Atomvolum 316, 320, 325 — Atomwärme 760, 764 —

Ausströmungsgeschwindigkeit 188 — Gasdichte 162 — Geschwindigkeit d. Molekeln 188 — kritische Konstanten 276 — Lichtbrechung 246 — Molekularquerschnitt 193 — Molekularvolum 195 — Refraktionsäquivalent 439, 444 — spez. Gewicht u. Volum 131 — spez. Wärme 216 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224 — Volum in Verbindungen 617 — Volumänderung bei d. Absorption 356 — Zustandsgleichung 205.
Säuren, wässerige, von konstantem Siedepunkt 370.
Scandium, Atomgewicht 96.
Schallgeschwindigkeit 220 — in verschiedenen Gasen 221.
Scheerfestigkeit 607.
Schlagflächen 671.
Schmelzen 728.
Schmelzpunkt, Beziehungen zu anderen Eigenschaften 751 — Einfluss d. Druckes 747 — gemengter Stoffe 748.
Schmelzpunkte der Elemente 807.
Schmelzpunktsregelmässigkeiten 750.
Schwefel, Atomgewicht 37, 96 — Atomvolum 317, 319, 321, 631 — Atomwärme 760, 764 — Dampfdichte 166 — Dampfdruck 284 — Refraktionsäquivalent 442, 444 — verschiedene Refraktionsäquivalente 448 — Volumänderung beim Schmelzen 741.
Schwefelchlorür, Molekularvolum 331.
Schwefelkohlenstoff, Dampfdruck 282, 283 — Kompressibilität 254 — kritische Konstanten 277 — Lichtbrechung 246, 249 — Molekularvolum 331 — spez. Wärme 216, 218 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224.
Schwefelmetalle, Atomwärme 767.
Schwefelsäure, Gefrierpunkt d. Lösungen 414 — spez. Wärme d. Lösungen 598 — Volumänderung beim Neutralisieren 388 — Zerfall des Dampfes 175.
Schwefeltrioxyd, Molekularvolum 331.
Schwefelwasserstoff, Absorptionskoeffizient 343 — Dampfdruck 284 — Lichtbrechung 246 — Molekularquerschnitt 193 — Molekularvolum 195 — spez. Wärme 216 — Verhältnis der spez. Wärmen 224.
Schweflige Säure, Absorption 346 — Ausdehnungskoeffizient 145 — Dampfdruck 284 — kritische Konstanten 277 — Lichtbrechung 246 — Molekularquerschnitt 193 — Molekularvolum 195, 331 — spez. Wärme 216 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224 — Volumänderung bei der Absorption 355 — Zusammendrückbarkeit 138.
Sekundäre Prozesse bei d. Elektrolyse 550.
Selen, Atomgewicht 57 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 765 — Ausdehnung 615 — Dampfdichte 167.
Senföl, Molekularvolum 331.
Sensitivness 430.
Siedepunkt, Einfluss d. Konstitution 303 — v. Flüssigkeitsgemischen 362.
Siedepunkte, Abweichungen v. Kopps Gesetz 297 — homologer Ester 301 — isomerer Verbindungen 292 — homologer Verbindungen 292 — v. Salzlösungen 403.
Siedepunktsgesetz 290.
Siedetemperatur, absolute 266.
Silber, Atomgewicht 29, 98 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 765 — Ausdehnung 615 — Refraktionsäquivalent 444.
Silicium, Atomgewicht 98 — Atomvolum 318, 320, 631 — Atomwärme 760, 761, 764 — Ausdehnung 615 — Refraktionsäquivalent 442, 444.
Siliciumbromid, Molekularvolum 332.
Siliciumchlorid, Dampfdruck 284 — Molekularvolum 332 — spez. Wärme 216, 592.
Silikate, Atomwärme 769.
Sinusinduktor 540.
Skalenoeder, hexagonales 661 — tetragonales 659.
Sklerometer 679.
Sonnenspektrum 242.
Spannungskoeffizient d. Gase 145, 203.
Spaltbarkeit 671 — Mass derselben 680.
Spektra analoger Stoffe 239 — v. Verbindungen 234.
Spektralanalyse 231.
Spektralapparat 232.
Spektralerscheinungen, Theorie 235.
Spektrometer 422.
Spektrum, Einfluss d. Temperatur 233.
Spezifisches Brechungsvermögen 429.
Spezifisches Gewicht 259 — Einfluss d. Adsorption darauf 786.
Spezifisches Volum 259.
Spezifische Wärme, Bestimmung d. Atomgewichte aus derselben 798 — Anwendung auf d. Molekulartheorie 816 — d. Flüssigkeiten 574, 590.
Sphenoeder 659.
Sphenoidische Hemiedrie 659, 663.
Status nascendi 815.
Stearin, Volumänderung beim Schmelzen 741.
Stearinsäure, Volumänderung b. Schmelzen 741.
Steighöhe in Kapillarröhren 481.
Steinsalz, Elasticität 674.
Stere 333.
Steren fester Körper 629.

Stickoxyd, Absorptionskoeffizient 343 — Lichtbrechung 246 — Molekularquerschnitt 193 — Molekularvolum 195 — spez. Wärme 216 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224.
Stickoxydul, Absorptionskoeffizient 343 — Ausströmungsgeschwindigkeit 188 — Dampfdruck 284 — kritische Konstanten 277 — Lichtbrechung 246 — Molekularquerschnitt 193 — Molekularvolum 195 — spez. Wärme 216, 217 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224.
Stickstoff, Absorptionskoeffizient 342 — Atomgewicht 38, 99 — Atomvolum 318, 321 — Atomwärme 760, 764 — Ausströmungsgeschwindigkeit 188 — Gasdichte 163 — Lichtbrechung 246 — Molekularquerschnitt 193 — Molekularvolum 195 — kritische Konstanten 276 — Refraktionsäquivalent 444 — spez. Wärme 216 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224 — Volumänderung bei d. Absorption 356 — Zusammendrückbarkeit 139 — Zustandsgleichung 205.
Stickstoffhyperoxyd, Molekularvolum 331.
Stickstoffoxydul, Ausdehnungskoeffizient 145 — Zusammendrückbarkeit 134.
Strontium, Atomgewicht 101 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760 — Refraktionsäquivalent 444.
Strontiumnitrat, Gefrierpunkt d. Lösungen 414.
Strukturformeln 827, 832.
Styrol, Molekularvolum 329.
Sublimation fester Körper 736.
Substitution 824.
Substitutionserscheinungen 811.
Sulfate, Atomwärme 769 — Löslichkeitskurven 381.
Sulfurylchlorid, Molekularvolum 331.
Sylvin, Elasticität 675.
Symmetrie, optische 468.
Symmetrieebene 637.
Symmetriegesetz 635.

T.

Tantal, Atomgewicht 102 — Atomvolum 632.
Teilungskoeffizienten 401.
Tellur, Atomgewicht 103 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 765 — Ausdehnung 615 — Dampfdichte 167.
Temperatur, absolute 129 — kritische 266, 275.
Temperaturen, entsprechende 502.
Temperaturerniedrigung durch Ausdehnung 271.
Temperaturkoeffizienten d. Leitvermögens 543.
Terpentinöl, Dampfdruck 284 — Molekularvolum 329 — spez. Wärme 216.
Tetartoeder 657.
Tetartoedrie 654.
Tetrachlormethan, Molekularvolum 329.
Tetraeder 657.
Tetraedrische Hemiedrie 656.
Teträthylcitrat, Molekularrefraktion 454.
Thallium, Atomgewicht 104 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 766 Ausdehnung 615.
Thalliumlicht, Wellenlänge 423.
Thorium, Atomgewicht 104 — Atomvolum 632 — Atomwärme 766 — Refraktionsäquivalent 444.
Thulium, Atomgewicht 106.
Tierkohle, Entfärbungsvermögen 787.
Titan, Atomgewicht 106 — Atomvolum 318, 320 — Atomwärme 760 — Refraktionsäquivalent 444.
Titanchlorid, Molekularvolum 332 — spez. Wärme 216, 592.
Toluol, Molekularrefraktion 454 — Molekularvolum 329 — spez. Wärme 591.
Topographie der Atome 821.
Totalreflektometer 714.
Transpiration der Gase 192, 196.
Trapezoeder 658, 661, 662.
Trapezoedrische Hemiedrie 658, 661 — Tetartoedrie 662.
Traubenzucker, Birotation 475.
Triacetylchlorid, Molekularvolum 330.
Triaden der Elemente 121.
Triakishexaeder 647.
Triakisoktaeder 647.
Triallylamin, Molekularvolum 331.
Triäthylcitrat, Molekularrefraktion 454.
Trichloräthan, Molekularvolum 330 — Verhältnis d. spez. Wärmen 225.
Trichlorbrommethan, Molekularvolum 330.
Trichloressigsäure, Volumänderung beim Neutralisieren 388.
Trigonales Prisma 662 — Pyramide 662.
Trimethylcarbinol, Molekularrefraktion 453.
Trimethylenbromid, Molekularvolum 330.
Trimethylenglycol, Molekularvolum 327.
Tripropylamin, Molekularvolum 331.
Tropfen 484.
Typen, chemische 825 — kondensierte 825 — zusammengesetzte 825.

U.

Übereinstimmende Zustände 306.
Überhitzte Flüssigkeiten 273.
Überkaltung 729.
Übersättigte Lösungen 731.
Überwachsung von Krystallen 706.

Umkehrung der Spektra 243.
Ungesättigte Verbindungen 829 — Molekularvolum 319, 322, 324 — Refraktionsäquivalent 444.
Ungeschlossene Formen 646.
Unitäre Konstitution 825.
Unterschwefligsaures Natron, Volumänderung beim Schmelzen 741.
Uran, Atomgewicht 107 — Atomvolum 632 — Atomwärme 766 — Bestimmung d. richtigen Atomgewichts 125.

V.

Valenz 548 — konstante od. wechselnde 829 — Ursache 830.
Valenztheorie 826.
Valeral, spez. Wärme 591.
Valeraldehyd, Molekularvolum 329.
Valeriansäure, Dampfdruck 295 — Molekularvolum 327.
Valerylchlorid, spez. Wärme 591.
Valerylen, Molekularrefraktion 453 — Molekularvolum 327.
Vanadin, Atomgewicht 108 — Atomvolum 320, 631 — Refraktionsäquivalent 444.
Vanadylchlorid, Molekularvolum 331.
Verbindungsgewichte 10, 792.
Verdampfungsgrenze 287.
Verdichtung bei d. Verbindung fester Körper 618.
Verflüssigung d. Gase durch Druck 264, 269.
Verminderung d. Dampfdruckes v. Lösungen 817.
Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln 400.
Verwandschaft, chemische 833 — elektrochemische Theorie 544.
Verwitterungsfiguren 683.
Vesuvian, Winkelverschiedenheiten 665.
Vikarierende Bestandteile 690.
Viscosität 495.
Volum, Änderung beim Schmelzen 738 — spezifisches 259.
Volume fester Körper 615.
Volumänderungen durch Absorption v. Gasen 355 — bei d. Auflösung 380 — bei chemischen Prozessen 387.
Volumenometer 611.
Volumgesetz von Tschermak 332.
Volumtheorie von Berzelius 161.

W.

Wachs, Volumänderung beim Schmelzen 741.
Wahre spezifische Wärme 771.
Wanderung der Jonen 553.
Wärme, spezifische 206 — in verschiedenen Aggregatzuständen 771 — der Dämpfe 215 — fester Körper 752 — d. Flüssigkeiten 574 — d. Gase 206, 214 — der Gase bei konstantem Volum 218 — Methoden 575.
Wärme, Wesen der 210.
Wärmeäquivalent, mechanisches 209.
Wärmeausdehnung 809 — fester Körper 612 — d. Flüssigkeiten 255, 338 — d. Flüssigkeiten, Bestimmung 262 — d. Lösungen 390 — d. Quecksilbers 258 — d. Wassers 256.
Wärmekapazität 206, 752 — fester Körper, Bestimmungsmethoden 581 — v. Flüssigkeiten, Bestimmungsmethoden 582.
Wärmeleitung 772 — Beziehung zur Elektricitätsleitung 776 — v. Flüssigkeiten 603.
Wärmetheorie, mechanische 208.
Wasser, Dampfdruck 280, 283 — salzhaltiges, Verhalten beim Erstarren 745 — Molekularquerschnitt 193 — Molekularrefraktion 452 — Molekularvolum 331 — Refraktionskonstante 249 — Siedepunkt 281 — spez. Wärme 583 —590.
Wasserdampf, spez. Wärme 216, 771.
Wasserstoff, Abweichung von Boyles Gesetz 135, 200 — Absorptionskoeffizient 342 — Atomvolum 316 — Atomwärme 760, 763 — Ausdehnungskoeffizient 145, 148 — Ausströmungsgeschwindigkeit 188 — Gasdichte 162 — kritische Konstanten 276 — Lichtbrechung 246 — Molekularquerschnitt 193 — Molekularvolum 195 — Refraktionsäquivalent 439, 444 — spez. Gewicht u. Volum 131 — spez. Wärme 216, 217 — Verhältnis d. spez. Wärmen 224 — Volumänderung bei d. Absorption 356 — Zusammendrückbarkeit 139 — Zustandsgleichung 205.
Wasserstofflicht, Wellenlänge 423.
Wasserwert 576.
Wechselströme 540.
Weglänge der Jonen 553 — der Molekeln 190.
Weinsäure, hemiedrische Formen 725 — rechte u. linke 469 — spez. Wärme d. Lösungen 598 — Volumänderung beim Neutralisieren 388.
Wertigkeit 828.
Widerstandsbestimmung 536.
Wismut, Atomgewicht 109 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 766 — Ausdehnung 615.
Wolfram, Atomgewicht 110 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 766.

Wolframate, Atomwärme 769.
Würfel 648.

Y.

Ytterbium, Atomgewicht 112.
Yttrium, Atomgewicht 112.
Yttrium β, Atomgewicht 95.

Z.

Zähigkeit 495.
Zeichen d. Elemente 17.
Zink, Atomgewicht 113 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 765 — Ausdehnung 615.
Zinknitrat, Gefrierpunkt der Lösungen 414.
Zinksulfat, Gefrierpunkt d. Lösungen 411, 414.
Zinn, Atomgewicht 114 — Atomvolum 318, 320, 632 — Atomwärme 760, 765 — Ausdehnung 615 — Refraktionsäquivalent 442, 444.
Zinnchlorid, Molekularvolum 332 — spez. Wärme 216, 592.
Zirkonium, Atomgewicht 114 — Atomvolum 632 — Atomwärme 760, 765 — Refraktionsäquivalent 444.
Zirkularpolarisation in Krystallen 724.
Zonenverband 634.
Zugmodul 607.
Zustand absorbierter Gase 348.
Zustände, vergleichbare 336.
Zweiaxige Krystalle 709.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

Taf. I.

(zu S. 542)

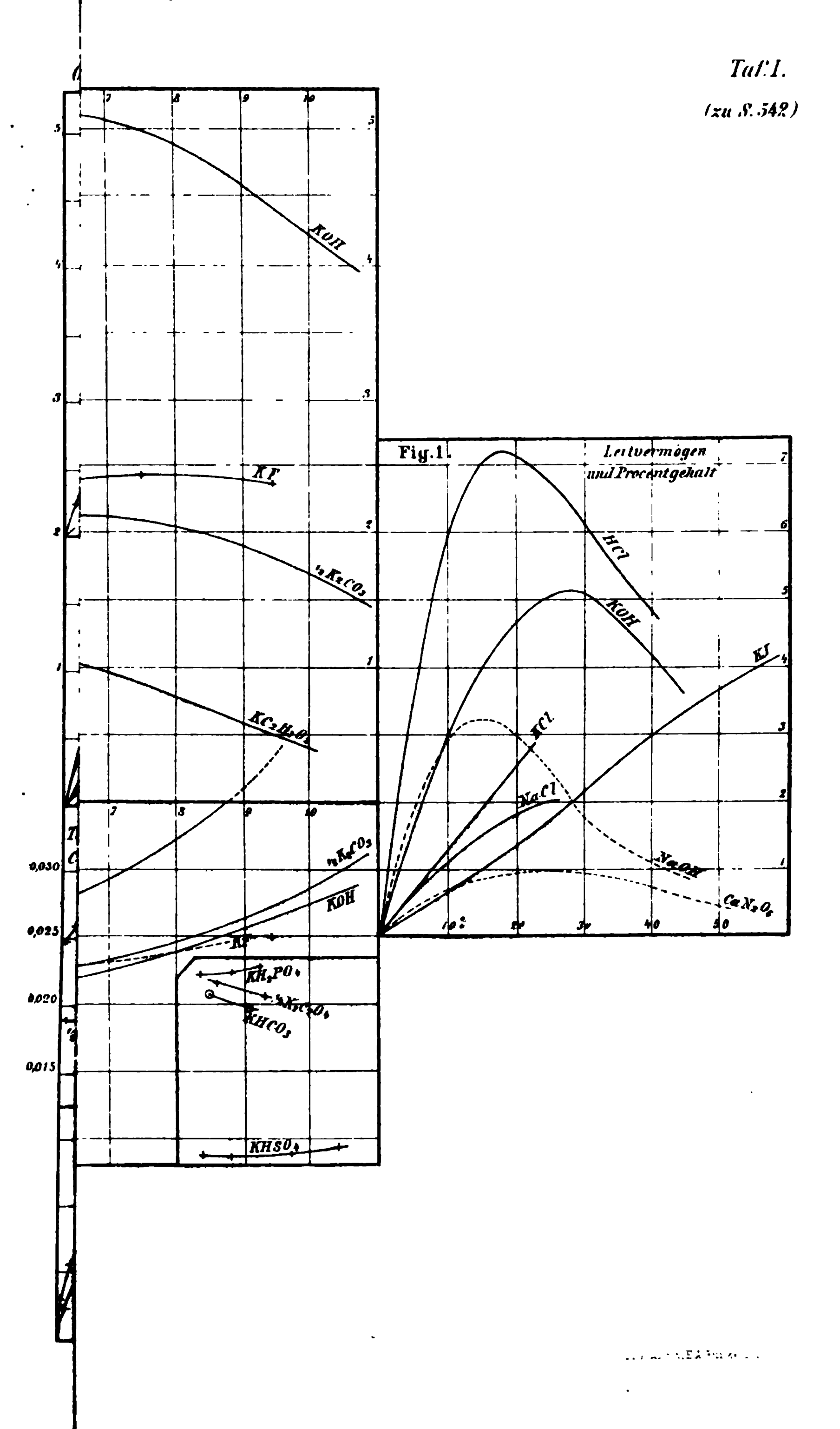


Fig. 1.
Leitvermögen und Procentgehalt
KOH
KF
½ K₂CO₃
KC₂H₃O₂
HCl
KOH
KCl
NaCl
KJ
NaOH
CaN₂O₆
½ K₂CO₃
KOH
KH₂PO₄
½ K₂C₂O₄
KHCO₃
KHSO₄
0,030
0,025
0,020
0,015